

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)

PCT

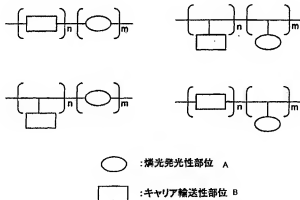
(10) 国際公開番号
WO 03/018653 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 226/02, K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都 港区 芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08839
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-265033 2001 年 8 月 31 日 (31.08.2001) JP
特願2002-79129 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002) JP
特願2002-112352 2002 年 4 月 15 日 (15.04.2002) JP
- (71) 出願人: 日本放送協会 (NIPPON HOSO KYOKAI) [JP/JP]; 〒150-8001 東京都 渋谷区 神南二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP). 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO
- (72) 発明者: 時任 静士 (TOKITO, Shizuo); 〒157-8510 東京都 世田谷区 砧一丁目 1 0 番 1 1 号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 典典 (SUZUKI, Mitsunori); 〒157-8510 東京都 世田谷区 砧一丁目 1 0 番 1 1 号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 田中 功 (TANAKA, Isao); 〒157-8510 東京都 世田谷区 砧一丁目 1 0 番 1 1 号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 井上 陽司 (INOUE, Youji); 〒157-8510 東京都 世田谷区 砧一丁目 1 0 番 1 1 号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 白根 浩朗 (SHIRANE, Koro); 〒267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社内 Chiba (JP). 武内 正隆 (TAKEUCHI, Masataka); 〒267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 直子 (ITO, Naoko); 〒267-0056 千葉県

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR LIGHT-EMITTING COMPOUND, PHOSPHOR LIGHT-EMITTING COMPOSITION, AND ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 燐光発光性化合物、燐光発光性組成物及び有機発光素子

A...PHOSPHORESCENCE LIGHT EMITTING PORTION
B...CARRIER TRANSPORT PORTION

(57) Abstract: A neutral organic high polymer phosphor light-emitting compound used as the material of an organic light-emitting element, stable, and emitting phosphorescence with a very high efficiency, and an organic light-emitting element using organic high polymer phosphor light-emitting compound, the organic high polymer phosphor light-emitting compound characterized by comprising a phosphorescence light-emitting unit as a repetition unit for emitting phosphorescence light and a carrier transport unit as a repetition unit for transporting a carrier.

[続葉有]



千葉市緑区 大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社
社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITOH, Tadahiko); 〒150-6032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデン
プレイスタワー3 2階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

有機発光素子の材料として使用され、安定で、超高効率の燐光を発光する有機高分子の燐光発光性化合物を提供する。また、有機高分子の燐光発光性化合物を用いた有機発光素子を提供する。本発明の燐光発光性化合物は、有機発光素子に使用され、燐光を発光する中性の有機高分子の燐光発光性化合物であって、燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と、キャリアを輸送する繰り返し単位であるキャリア輸送性単位と、を含むことを特徴とする。

明細書

燐光発光性化合物、燐光発光性組成物及び有機発光素子

技術分野

- 5 本発明は有機発光素子の材料として使用する有機高分子の燐光発光性化合物、燐光発光性組成物、有機発光素子及び表示装置に関する。

背景技術

- 10 フラットパネルディスプレイなどの表示装置やバックライトなどの照明器具として、有機化合物からなる薄膜から電界発光する有機発光素子が、低電圧で高輝度の発光を得られる素子として注目されている。

- 有機発光素子における薄膜材料として、有機溶媒や水に可溶な発光性有機高分子を用いた大面積化の研究開発が、スチレン系やフルオレン系の有機高分子で活発に行われてきている。このような有機高分子の成膜法としては、スピコート
15 法、印刷法、インクジェット法などの湿式法が用いられている。特にインクジェット法は、フルカラーディスプレイの表示画面の現実的な画素形成法として期待され、すでに小型のフルカラー試作パネルも開示されている。

- 一方、真空蒸着法で成膜される低分子化合物系で、発光の超高効率化の研究が活発に行われており、有機化合物の三重項励起状態からの発光である燐光を活用
20 する白金やイリジウムの有機金属錯体が報告されている。この燐光発光性化合物を利用した有機発光素子の外部発光量子効率、従来の蛍光発光を利用した素子の5%を凌ぎ、8%と高効率を得られ、ごく最近では、素子の構成を工夫することで15%もの超高効率も達成されている (Appl. Phys. Lett., 77, 904 (2000))。

- 25 この低分子燐光化合物を有機高分子に分散したドープ型有機高分子発光素子の研究報告もあり、イリジウム錯体をポリ (N-ビニルカルバゾール) (PVK) にドープした素子では、外部発光量子効率として4%ほどの値が得られ、大幅な改善が認められている (Jpn. J. Appl. Phys, 39, L828 (2000))。また、ルテニウム錯体を含む有機高分子では、電気化学的な発光が報告されている (J. Mater.

Chem., 9, 2103 (1999))。

しかしながら大面積化を低コストで実現することを意図した従来の有機高分子発光素子では、発光効率の点でまだ十分ではない。この原因は、従来の有機高分子の一重項励起状態からの発光である蛍光を利用している為、理論的な外部発光効率として、5%の上限の壁が存在することによる。有機高分子の発光素子は、有機高分子層が有機溶剤や水の溶液から湿式法により成膜できるという大きな特徴を有するが、さらなる発光効率の改善が将来の実用化に対する課題となっている。

また有機高分子の発光素子に低分子の燐光発光性化合物を分散させることで、発光の超高効率化が試みられているが、ホストとなる高分子内に分散されている低分子は安定ではなく、長期信頼性に耐え得る長寿命の表示装置は実現できない。

従って、有機発光素子の将来の実用化を考慮して、有機溶剤や水の溶液から湿式法で成膜でき、これにより大面積化が低コストで実現でき、かつ安定即ち長寿命であって、超高効率の発光が実現できる新しい有機高分子の発光材料の開発が望まれる。

発明の開示

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、有機発光素子の材料として使用され、安定で、超高効率の燐光を発光する有機高分子の燐光発光性化合物及び燐光発光性組成物を提供することを目的とする。

また本発明は、前記有機高分子の燐光発光性化合物及び燐光発光性組成物を用いた有機発光素子並びにこの有機発光素子を用いた表示装置を提供することを目的とする。

この目的を達成するために、クレイム1記載の発明は、有機発光素子に使用される燐光を発光する中性の有機高分子の燐光発光性化合物であって、燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と、キャリアを輸送する繰り返し単位であるキャリア輸送性単位と、を含むことを特徴とする。

クレイム1記載の発明によれば、有機発光素子に使用される燐光を発光する中

性の有機高分子の燐光発光性化合物であって、燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と、キャリアを輸送する繰り返し単位であるキャリア輸送性単位と、を含むので、有機発光素子の材料として使用され、安定で、超高効率の燐光を発光する有機高分子の燐光発光性化合物を提供することができる。

- 5 クレーム 2 記載の発明は、クレーム 1 記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前記キャリア輸送性単位の繰り返し数 n は、 $m < n$ の関係を満たすことを特徴とする。

- クレーム 2 記載の発明によれば、前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前記キャリア輸送性単位の繰り返し数 n は、 $m < n$ の関係を満たすので、燐光の発
10 光効率をより向上させることができる。

クレーム 3 記載の発明は、クレーム 2 記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前記キャリア輸送性単位の繰り返し数 n は、 $0.0001 \leq m / (m + n) \leq 0.2$ の関係を満たすことを特徴とする。

- クレーム 3 記載の発明によれば、前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前
15 記キャリア輸送性単位の繰り返し数 n は、 $0.0001 \leq m / (m + n) \leq 0.2$ の関係を満たすので、更に効率良く燐光を発生させることができる。

クレーム 4 記載の発明は、クレーム 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性化合物が有機溶剤又は水に可溶であることを特徴とする。

- 20 クレーム 4 記載の発明によれば、前記燐光発光性化合物が有機溶剤又は水に可溶であるので、溶液からの湿式法による成膜が可能となる。

クレーム 5 記載の発明は、クレーム 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性化合物の重合度が 5 乃至 5000 であることを特徴とする。

- 25 クレーム 5 記載の発明によれば、前記燐光発光性化合物の重合度が 5 乃至 5000 であるので、有機溶剤に可溶であり、均一かつ安定な膜を成膜することができる。

クレーム 6 記載の発明は、クレーム 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャ

リア輸送性単位のキャリア輸送性部位が前記燐光発光性化合物の側鎖を構成していることを特徴とする。

- クレーム6記載の発明によれば、前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が前記燐光発光性化合物の側鎖を構成しているため、合成することが容易であり、有機溶剤に溶解し易い燐光発光性化合物とすることができる。

- クレーム7記載の発明は、クレーム1乃至5のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が前記燐光発光性化合物の主鎖を構成していることを特徴とする。

- クレーム7記載の発明によれば、前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が前記燐光発光性化合物の主鎖を構成しているため、錯体部分の運動が抑えられ、高温でも安定な燐光発光性化合物を得ることができる。

- クレーム8記載の発明は、クレーム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物において、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位であることを特徴とする。

- クレーム8記載の発明によれば、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位であるため、燐光発光性部位とホール輸送性部位の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性化合物を得ることができる。

- クレーム9記載の発明は、クレーム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物において、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が電子輸送性部位であることを特徴とする。

- クレーム9記載の発明によれば、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が電子輸送性部位であるため、燐光発光性部位と電子輸送性部位の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性化合物を得ることができる。

クレーム10記載の発明は、クレーム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発

光性化合物において、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位及び電子輸送性部位からなることを特徴とする。

- クレーム 10 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位及び電子輸送性部位からなるので、発光性、ホール輸送性及び電子輸送性の全ての機能を備え、他の有機材料を配合することなく、熱的に安定で長寿命である。

クレーム 11 記載の発明は、クレーム 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位は、燐光発光性部位が遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基又は二価基であることを特徴とする。

- 10 クレーム 11 記載の発明によれば、前記燐光発光性単位の燐光発光性部位が遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基又は二価基であるので、燐光の発光効率が高い燐光発光性部位とすることができる。

- クレーム 12 記載の発明は、クレーム 11 記載の燐光発光性化合物において、前記遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基は、主鎖に対してスペーサー部分を介して側鎖として結合し、該スペーサー部分は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1 乃至 30 の有機基又は炭素原子を有しないヘテロ原子数 1 乃至 10 の無機基を含むことを特徴とする。

- クレーム 12 記載の発明によれば、前記遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基は、主鎖に対してスペーサー部分を介して側鎖として結合し、該スペーサー部分は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1 乃至 30 の有機基又は炭素原子を有しないヘテロ原子数 1 乃至 10 の無機基を含むので、錯体部分の運動の自由度が高まり、有機溶剤への溶解性が高められ、均一な薄膜を塗布法で作製できることで、安定で、高い発光効率を得ることができる。

- クレーム 13 記載の発明は、クレーム 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がカルバゾールの一価基、第 3 級アミンの一価基、イミダゾール誘導体の一価基、トリアゾール誘導体の一価基、オキサジアゾール誘導体の一価基、スチレンの二価基、及びフルオレンの二価基からなる基の群、並びに該基を置換基で置換した基の群より、少なくとも 1 種類以上選択される基を含むことを特徴とする。

- クレイム 1 3 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性単位は、キャリア輸送性部位がカルバゾールの一価基、第 3 級アミンの一価基、イミダゾール誘導体の一価基、トリアゾール誘導体の一価基、オキサジアゾール誘導体の一価基、スチレンの二価基、及びフルオレンの二価基からなる基の群、並びに該基を置換基で
- 5 置換した基の群より、少なくとも 1 種類以上選択される基を含むので、キャリアを輸送する性能が高いキャリア輸送性部位とすることができる。

クレイム 1 4 記載の発明は、クレイム 1 乃至 1 3 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物において、所定の 1 色に発光する 1 種類又は所定の相互に異なる 2 色以上に発光する 2 種類以上の燐光発光性単位を有することを特徴とする。

- 10 クレイム 1 4 記載の発明によれば、所定の 1 色に発光する 1 種類又は所定の相互に異なる 2 色以上に発光する 2 種類以上の燐光発光性単位を有するので、任意に選択した単色又は複数の色に好適に発光することができる。

- クレイム 1 5 記載の発明は、クレイム 1 4 記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位は、青色若しくは緑色及び黄色若しくは赤色に発光する 2 種類からなり、全体として白色に発光することを特徴とする。
- 15

クレイム 1 5 記載の発明によれば、前記燐光発光性単位は、青色若しくは緑色及び黄色若しくは赤色に発光する 2 種類からなり、全体として白色に発光するので、白色の色に好適に発光することができる。

- クレイム 1 6 記載の発明は、クレイム 1 4 記載の燐光発光性化合物において、前記燐光発光性単位は、青色、緑色及び赤色に発光する 3 種類のからなり、全体として白色に発光することを特徴とする。
- 20

クレイム 1 6 記載の発明によれば、前記燐光発光性単位は、青色、緑色及び赤色に発光する 3 種類からなり、全体として白色に発光するので、白色の色に好適に発光することができる。

- 25 クレイム 1 7 記載の発明は、クレイム 1 乃至 1 6 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物を含むことを特徴とする燐光発光性組成物である。

クレイム 1 7 記載の発明によれば、クレイム 1 乃至 1 6 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物を含むので、好適な燐光発光性組成物を提供することができる。

クレイム 18 記載の発明は、クレイム 14 記載の燐光発光性化合物であって相互に異なる色に発光する燐光発光性単位を 1 又は 2 種類以上有するものを複数配合してなることを特徴とする燐光発光性組成物である。

- 5 クレイム 18 記載の発明によれば、クレイム 14 記載の燐光発光性化合物であって相互に異なる色に発光する燐光発光性単位を 1 又は 2 種類以上有するものを複数配合してなるので、好適な燐光発光性組成物を提供することができる。

クレイム 19 記載の発明は、クレイム 18 記載の燐光発光性組成物において、全体として白色に発光することを特徴とする。

- 10 クレイム 19 記載の発明によれば、全体として白色に発光するので、好適な燐光発光性組成物を提供することができる。

クレイム 20 記載の発明は、クレイム 18 記載の燐光発光性組成物において、青色若しくは緑色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物及び黄色若しくは赤色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物を配合してなり、全体として白色に発光することを特徴とする。

- 15 クレイム 20 記載の発明によれば、青色若しくは緑色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物及び黄色若しくは赤色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物を配合してなり、全体として白色に発光するので、好適な燐光発光性組成物を提供することができる。

- 20 クレイム 21 記載の発明は、クレイム 1 乃至 20 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物若しくは燐光発光性組成物及びキャリア輸送性高分子化合物を配合してなることを特徴とする燐光発光性組成物である。

- 25 クレイム 21 記載の発明によれば、燐光発光性組成物がクレイム 1 乃至 20 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物若しくは燐光発光性組成物及びキャリア輸送性高分子化合物を配合してなるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物及びキャリア輸送性高分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

クレイム 22 記載の発明は、クレイム 21 記載の燐光発光性組成物において、前記キャリア輸送性高分子化合物は、ホール輸送性高分子化合物であることを特徴とする。

クレーム 2 2 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性高分子化合物は、ホール輸送性高分子化合物であるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物及びホール輸送性高分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

- 5 クレーム 2 3 記載の発明は、クレーム 2 1 記載の燐光発光性組成物において、前記キャリア輸送性高分子化合物は、電子輸送性高分子化合物であることを特徴とする。

- クレーム 2 3 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性高分子化合物は、電子輸送性高分子化合物であるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物
10 及び電子輸送性高分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

クレーム 2 4 記載の発明は、クレーム 1 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物及びキャリア輸送性低分子化合物を配合してなることを特徴とする燐光発光性組成物である。

- 15 クレーム 2 4 記載の発明によれば、燐光発光性組成物がクレーム 1 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物及びキャリア輸送性低分子化合物を配合してなるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物及びキャリア輸送性低分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

- 20 クレーム 2 5 記載の発明は、クレーム 2 4 記載の燐光発光性組成物において、前記キャリア輸送性低分子化合物は、ホール輸送性低分子化合物であることを特徴とする。

- クレーム 2 5 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性低分子化合物は、ホール輸送性低分子化合物であるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物及びホール輸送性低分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好
25 で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

クレーム 2 6 記載の発明は、クレーム 2 4 記載の燐光発光性組成物において、前記キャリア輸送性低分子化合物は、電子輸送性低分子化合物であることを特徴とする。

クレイム 26 記載の発明によれば、前記キャリア輸送性低分子化合物は、電子輸送性低分子化合物であるので、安定で長寿命である。また、燐光発光性化合物及び電子輸送性低分子化合物の比率を変えることで、キャリアバランスが良好で発光効率の高い燐光発光性組成物を提供することができる。

- 5 クレイム 27 記載の発明は、陽極と陰極に挟まれた一又は複数の有機高分子層を含む有機発光素子において、前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレイム 1 乃至 26 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物又は燐光発光性組成物を含むことを特徴とする。

- 10 クレイム 27 記載の発明によれば、前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレイム 1 乃至 26 のいずれか 1 項に記載の燐光発光性化合物又は燐光発光性組成物を含むので、安定で、超高効率の燐光を発光する有機発光素子を提供することができる。

- 15 クレイム 28 記載の発明は、陽極と陰極に挟まれた一又は複数の有機高分子層を含む有機発光素子において、陽極と、陽極が設けられる透明基板との間にカラーフィルターが配設され、前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレイム 15 若しくは 16 記載の燐光発光性化合物又はクレイム 19 若しくは 20 記載の燐光発光性組成物を含むことを特徴とする。

- 20 クレイム 28 記載の発明によれば、陽極と、陽極が設けられる透明基板との間にカラーフィルターが配設され、前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレイム 15 若しくは 16 記載の燐光発光性化合物又はクレイム 19 若しくは 20 記載の燐光発光性組成物を含むので、安定で、超高効率のカラー光を発光する有機発光素子を提供することができる。

クレイム 29 記載の発明は、クレイム 27 又は 28 記載の有機発光素子において、前記陽極は、プラスチック基板上に形成されることを特徴とする。

- 25 クレイム 29 記載の発明によれば、前記陽極は、プラスチック基板上に形成されるので、柔軟な有機発光素子を提供することができる。

クレイム 30 記載の発明は、クレイム 27 乃至 29 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子において、前記有機高分子層は、インクジェット法又は印刷法により形成されることを特徴とする。

クレイム 30 記載の発明によれば、前記有機高分子層は、インクジェット法又は印刷法により形成されるので、大面積の有機高分子層を簡便に製造することができる。

クレイム 31 記載の発明は、表示画面を有する表示装置において、前記表示画面の各画素は、クレイム 27 乃至 29 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子からなり、前記各画素は、二又はそれ以上のトランジスタにより駆動されることを特徴とする。

クレイム 31 記載の発明によれば、表示画面の各画素は、クレイム 27 乃至 29 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子からなり、前記各画素は、二又はそれ以上のトランジスタを有するので、アクティブマトリックス方式の表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の有機高分子の燐光発光性化合物の典型的な構造を説明する図である。

図 2 は、本発明の有機発光素子の積層構造を説明する図である。

図 3 は、実施例 6-3 で作製した有機発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 4 は、実施例 7-2 で作製した有機発光素子の発光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態について図面と共に説明する。

本発明は、有機発光素子の材料として使用する有機高分子の燐光発光性化合物の発明であって、燐光を発光する繰り返し単位（燐光発光性単位と呼ぶ）と電子やホールなどのキャリアを輸送する繰り返し単位（キャリア輸送性単位と呼ぶ）を含む。本発明の有機高分子の燐光発光性化合物は、燐光発光性単位とキャリア輸送性単位とが高分子鎖中に不規則に配列されるランダム共重合体であってもよく、また非イオン性、即ち中性の高分子である。本発明の燐光発光性化合物で

は、燐光発光性単位とキャリア輸送単位とが高分子鎖に連結しており、燐光発光性単位の凝集は抑制される為、安定即ち長寿命であり、かつ蛍光ではなく燐光発光性単位を有する為、超高効率の発光を実現できる。

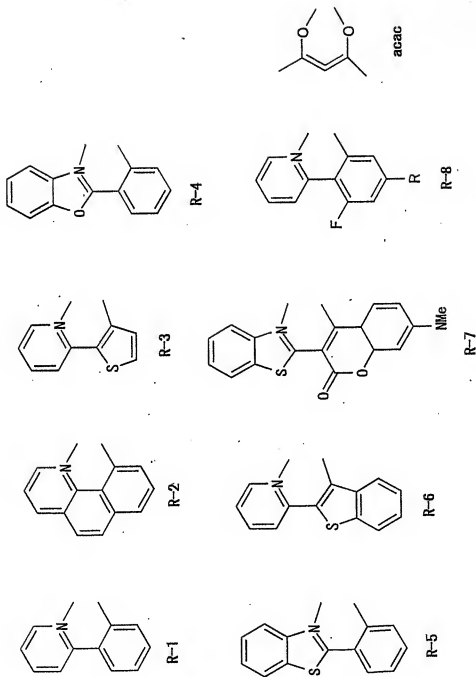
本発明の燐光発光性化合物の構造は、典型的には図1に示すように、燐光発光性単位とキャリア輸送性単位とを形成する単量体の種類によって、(a) 燐光発光性部位とキャリア輸送性部位とが共に高分子の主鎖内にある場合、(b) 燐光発光性部位は高分子の側鎖にあり、キャリア輸送性部位は高分子の主鎖内にある場合、(c) 燐光発光性部位は高分子の主鎖内にあり、キャリア輸送性部位は高分子の側鎖にある場合、(d) 燐光発光性部位とキャリア輸送性部位とが共に高分子の側鎖にある場合、の四通りがある。ただし燐光発光性部位とは、燐光発光性単位中で燐光を発光する機能を有する部分を示し、キャリア輸送性部位とは、キャリア輸送性単位中で、キャリアを輸送する機能を有する部分を表す。

ここで、燐光発光性部位、キャリア輸送性部位の少なくとも一方は、燐光発光性化合物の高分子の主鎖に、側鎖として結合していることが望ましい(図1 (b) ~ (d))。この場合には、燐光発光性化合物を合成することが容易であり、また有機溶剤に溶解し易い燐光発光性化合物とすることができる。

さらに燐光の発光効率が低い燐光発光性部位とする為に、燐光発光性部位は、遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基又は二価基であることが望ましい。

燐光発光性部位の具体例としては

20 【化1】



に示す群から選択される配位子を含む、遷移金属錯体の一価基若しくは二価基又は希土類金属錯体の一価基若しくは二価基がある。上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属は、周期表の第一遷移元素系列すなわち原子番号 21 の Sc から 30 の Zn まで、第二遷移元素系列すなわち原子番号 39 の Y から 48 の Cd まで、第三遷移元素系列すなわち原子番号 72 の Hf から 80 の Hg まで、を含む。

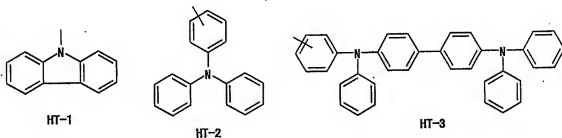
また上記の希土類金属錯体に使用される希土類金属は、周期表のランタノイド系列すなわち原子番号 57 の La から 71 の Lu までを含む。なお配位子は、上記の配位子と異なる配位子であってもよい。

キャリアを輸送する性能の高いキャリア輸送性部位の具体例は、本発明の有機高分子の燐光発光性化合物がホール輸送性高分子の場合と電子輸送性高分子の場合とで異なる。

ホール輸送性高分子の場合には、

【化 2】

15



20

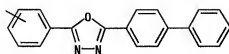
に示す、第 3 級アミンであるカルバゾール (HT-1)、トリフェニルアミン (HT-2)、それらの多量体 (HT-3) などの一価基が代表的であり、これらの一価基は、置換基で置換されていてもよい。

電子輸送性高分子の場合では、

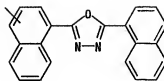
25

【化 3】

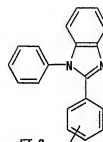
5



ET-1

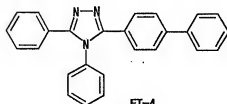


ET-2



ET-3

10



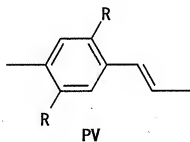
ET-4

に示すオキサジアゾール誘導体 (ET-1、2)、トリアゾール誘導体 (ET-4)、又はイミダゾール誘導体 (ET-3) の一価基が挙げられる。これら誘導体の一価基の芳香環は、置換基で置換されていてもよい。また、

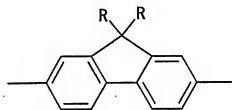
15

【化4】

20

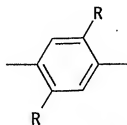


PV

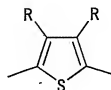


FO

25



PP



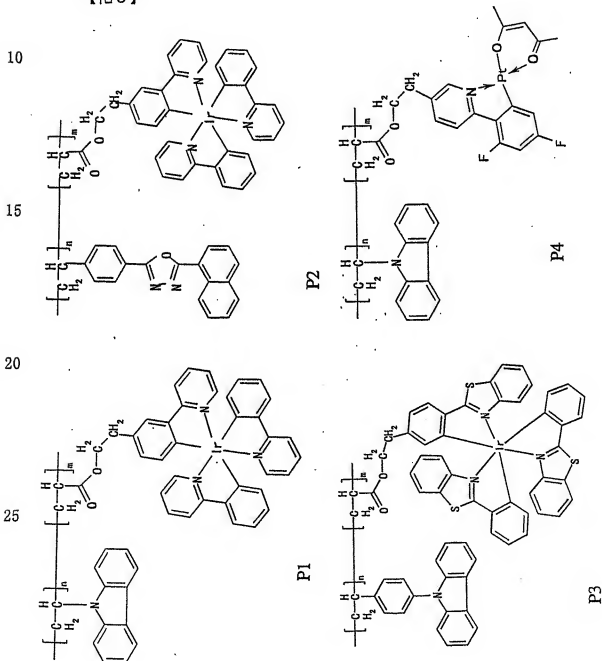
TF

に示すような、蛍光性高分子においてホールの輸送能力を有し主鎖が共役系となる高分子を形成する、置換基で置換された、チオフェンの二価基 (TF)、ベンゼンの二価基 (PP)、スチレンの二価基 (PV)、又はフルオレンの二価基 (FO) を用いてもよい。ここで置換基Rは、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

- 5 本発明の燐光発光性化合物において、これらの二価基は燐光発光性部位として、高分子の主鎖に組み込まれる。

上述の繰返し単位を含む共重合高分子の例としては、

【化5】



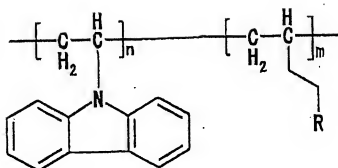
に示すような、主鎖であるビニル構造の側鎖に、燐光発光性部位のイリジウム錯体又は白金錯体の一価基と、ホール（キャリア）輸送性部位としてのカルバゾール、又はその誘導体の一価基とを有する高分子（P 1、P 3、P 4）があり、また電子（キャリア）輸送性部位として、側鎖にオキサジアゾール誘導体の一価基

5 を使用した高分子（P 2）がある。これら共重合高分子は、ビニル化合物から反応開始剤を使ったラジカル共重合で合成できる。イリジウム錯体の配位子の1つに重合性官能基を導入した単量体は、例えば以下のような方法で合成される。その合成方法は、3つの配位子にそれぞれ1つずつ反応性置換基（水酸基、アミノ基など）を導入した中間体を合成し、この中間体と重合性官能基を有する化合物

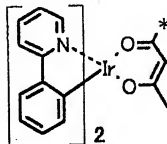
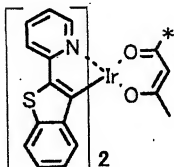
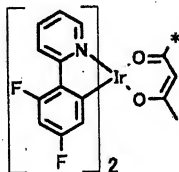
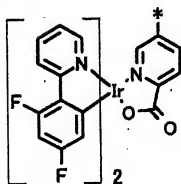
10 （重合性酸ハロゲン化物、重合性イソシアネートなど）を1：1に近いモル比で反応させ、生成物を精製して単官能の単量体を得る方法である。なお、上記の反応後には、生成物に残留する反応性置換基を非反応性とするため、生成物と非重合性化合物（アルキルハライド、カルボン酸ハロゲン化物など）を反応させる。

さらに、

15 【化6】



R=



に示すような、イリジウム錯体の配位子の一つがアセチルアセトン又はピコリン酸であって、このアセチルアセトン等を介してイリジウム錯体が高分子の主鎖に結合した構造の共重合高分子もある。ここで、化学式中の*印は、高分子の化学式中に示した置換基Rに接続する部分（結合）であることを示す。

- 5 上記のように2種類の配位子（以下、2つ配位している方を第1の配位子、1つ配位している方を第2の配位子と呼ぶ。）を1つ導入し、第2の配位子に重合性官能基を有するイリジウム錯体の単量体は、例えば以下のような方法で合成される。その合成方法は、公知の方法（S. Lamansky, et al., *Inorganic Chemistry*, 40, 1704 (2001)）により合成したイリジウムの2核錯体（第1の配
- 10 位子を有するもの）と、重合性官能基を有する第2の配位子を反応させることにより、重合性官能基を有する単核のイリジウム錯体を得る方法である。また、2核錯体と、反応性置換基を有する第2の配位子を反応させることにより、反応性置換基を有する単核イリジウム錯体を得、これと重合性官能基を有する化合物を反応させることにより、重合性官能基を有する単核のイリジウム錯体を得てもよ
- 15 い。

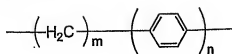
また、上記の共重合高分子のように、燐光発光性部位としてのイリジウム錯体などの遷移金属錯体部分あるいは希土類金属錯体部分が高分子の主鎖に対して側鎖として結合する場合には、遷移金属錯体あるいは希土類金属錯体の一価基と高分子の主鎖との間にスペーサー部分を介在させることが好ましい。

- 20 スペーサー部分とは、主鎖を構成する高分子化合物における置換可能な原子が結合している多価原子と、燐光発光部位の元となる低分子化合物における置換可能な原子が結合している多価原子との間を結合する部分をいう。このようなスペーサー部分は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1乃至30の有機基又は炭素原子を有しないヘテロ原子数1乃至10の無機基を含む構造であることが好ま
- 25 しい。

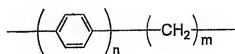
スペーサー部分として、例えば、炭素数1乃至20のアルキレン基や、

【化7】

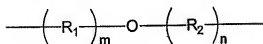
(S-1)



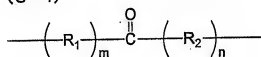
(S-2)



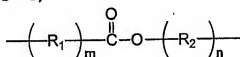
(S-3)



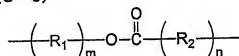
(S-4)



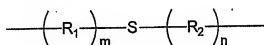
(S-5)



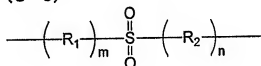
(S-6)



(S-7)

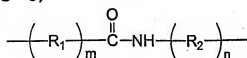


(S-8)

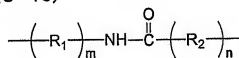


5

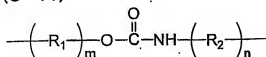
(S-9)



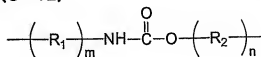
(S-10)



(S-11)

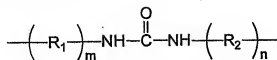


(S-12)

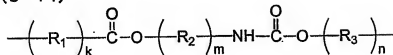


【化8】

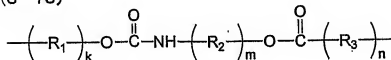
(S-13)



(S-14)



(S-15)



5

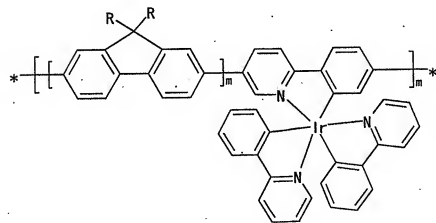
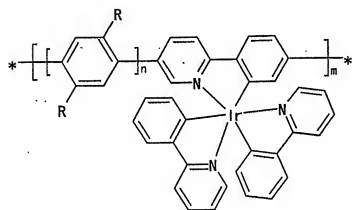
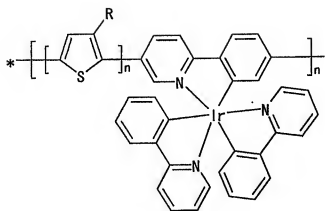
に示す、(S-1) から (S-15) のような連結基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

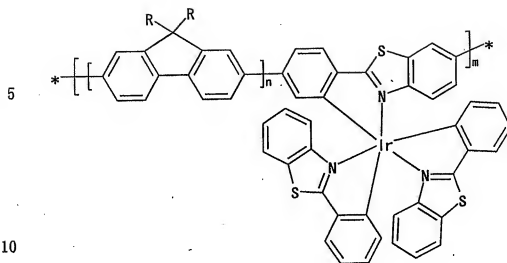
なお、(S-1) から (S-15) において、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立にメチレン基又は置換若しくは未置換のフェニレン基を示し、 k 、 m 及び n は

10 それぞれ独立に 0、1、又は 2 である。

また、燐光発光性部位及びキャリア輸送性部位を側鎖ではなく、主鎖に組み込んだ構造の共重合高分子もある。

【化9】





に示すように、置換された、チオフエン、ベンゼン、フルオレンの二価基とイリジウム錯体の二価基とが重合して主鎖を形成している。

- 15 以上、共重合高分子の例として、ホール輸送性部位あるいは電子輸送性部位のうちのいずれか一方と発光性発光部位との共重合体を挙げたが、本発明の発光性化合物は、ホール輸送性部位、電子輸送性部位及び発光性発光部位の共重合体であってもよい。この場合、ホール輸送性部位、電子輸送性部位及び発光性発光部位は、それぞれ独立に共重合体の主鎖を構成していてもよく、また、側鎖を
- 20 構成していてもよい。

- 発光性発光性単位の繰返し数を m 、キャリア輸送性単位の繰返し数を n とすると、本発明においては、発光の発光効率を向上させる為には、 $m < n$ の関係、即ち発光性発光性単位の繰返し数がキャリア輸送性単位の繰返し数より小さいこと望ましい。ただし m 、 n は両方とも、1又はそれ以上の自然数である。逆に
- 25 $m \geq n$ の場合には、濃度消光により発光の発光が抑制されてしまう。なお発光の超高効率の発光を実現する為には、発光性発光性単位及びキャリア輸送性単位の総数の内、発光性発光性単位の繰返し数の割合は0.2以下が好ましい。また、発光性発光性単位の繰返し数の割合が小さすぎると、発光性発光性部位が少なくなつて発光効率が落ちる。この為、発光性発光性単位の繰返し数の割合は、少なすぎ

てはならず、0.0001以上であることが望ましい。即ち、

$$0.0001 \leq m / (m+n) \leq 0.2$$

であることが望ましい。

- 本発明の燐光発光性化合物は、1色に発光する1種類の燐光発光性単位を有してもよく、又、相互に異なる2色以上に発光する2種類以上の燐光発光性単位を有してもよい。

本発明の燐光発光性化合物は、相互に異なる2色以上に発光する2種類以上の燐光発光性単位を導入することにより、1色に発光する1種類の燐光発光性単位のみを有する燐光発光性化合物では得られない発光色を得ることができる。

- 例えば、それぞれ青色、緑色及び赤色に発光する3種類の燐光発光性単位を適当な比率で1つの化合物に導入することにより、白色発光用の燐光発光性化合物が得られる。ここで、青色、緑色又は赤色に発光する燐光発光性単位とは、それぞれ単独に用いて1つの燐光発光性化合物を形成した場合に、フォトルミネッセンスの発光色がそれぞれ青色、緑色又は赤色を示すものか、又はさらに後述の有機発光素子を作製して発光させた場合に、その発光色がそれぞれ青色、緑色又は赤色を示すものをいう。

- なお、ここでいう発光色の青色は、発光スペクトルにおけるピーク波長が400～490nmであるものをいう。同様に、緑色は、ピーク波長が490～570nmであるものをいい、赤色は、ピーク波長が570～700nmであるものをいう。

また、白色発光用の燐光発光性化合物は、それぞれ青色若しくは緑色および黄色若しくは赤色に発光する2種類の燐光発光性単位を適当な比率で1つの化合物に導入することによっても得られる。

- なお、ここでいう発光色の青色若しくは緑色は発光スペクトルにおけるピーク波長が400～570nmであるものをいい、同様に、黄色若しくは赤色はピーク波長が570～700nmであるものをいう。

また、白色発光用の燐光発光性材料は、上記のような単一の燐光発光性化合物としてだけではなく、相互に異なる発光色を示す1種類以上の燐光発光性単位を有する複数の燐光発光性化合物を配合した組成物としても得ることができる。

例えば、青色に発光する燐光発光性単位及び緑色に発光する燐光発光性単位の2種類の燐光発光性単位を有する第1の燐光発光性化合物と、赤色に発光する1種類の燐光発光性単位を有する第2の燐光発光性化合物を配合した燐光発光性組成物、それぞれ青色、緑色及び赤色に発光する燐光発光性単位を1種類ずつ有する3つの燐光発光性化合物を配合した燐光発光性組成物、それぞれ青色および橙色に発光する燐光発光性単位を1種類ずつ有する2つの燐光発光性化合物を配合した燐光発光性組成物等を挙げることができるが、何らこれらに限定されるものではない。

本発明の有機高分子の燐光発光性化合物は、湿式法で成膜できることが望ましい。湿式法では燐光発光性化合物を溶液とするので、有機溶剤又は水に可溶であることが必要である。特に燐光発光性化合物を有機溶媒に可溶とする為には、燐光発光性部位にアルキル基又はアルコキシ基などの比較的長い炭素鎖で置換した金属錯体を使用することが望ましい。

本発明の有機高分子の燐光発光性化合物は、重合度が5乃至5000であることが好ましい。重合度が5より小さいと、均一な膜の形成が困難になり、また結晶化が起こり易く膜の安定性が悪くなる。また重合度が5000より大きい有機高分子は、生成が困難であり、有機溶剤に溶けにくくなる。従って重合度を5乃至5000とすることで、均一かつ安定な膜を成膜することができる。

つぎに、本発明の有機発光素子について説明する。

本発明の有機発光素子は、以上説明した本発明の有機高分子の燐光発光性化合物を発光材料として用いることができる。

また、本発明の有機発光素子は、本発明の燐光発光性化合物のキャリア輸送性をさらに高めるために、本発明の燐光発光性化合物とキャリア輸送性化合物とを配合した組成物を発光材料として用いることができる。

すなわち、本発明の燐光発光性化合物がホール輸送性の場合には電子輸送性化合物を混合することができ、また、本発明の燐光発光性化合物が電子輸送性の場合にはホール輸送性化合物を混合することができる。このとき、電子輸送性化合物及びホール輸送性化合物は、それぞれ低分子化合物であってもよく、また、高分子化合物であってもよい。

本発明の燐光発光性化合物に配合する低分子のホール輸送性化合物としては、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-
5 ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (4, 4'-ビス [N-(1-ナフ
チル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル)、m-MTDATA (4, 4', 4"
トリリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン) などのトリ
フェニルアミン誘導体、CBP (4, 4'-N-N'-ジカルバゾール-ビフェ
ニル) などのカルバゾール誘導体をはじめとする既知のホール輸送材料が使用で
きるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の燐光発光性化合物に配合する高分子のホール輸送性化合物とし
10 ては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性
官能基を導入して高分子化したもの、例えば、特開平8-157575号公報に
開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などが使用できるが、こ
れらに限定されるものではない。

一方、本発明の燐光発光性化合物に配合する低分子の電子輸送性化合物として
15 は、Alq₃ (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金
属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、
トリアジン誘導体などが使用できるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の燐光発光性化合物に配合する高分子の電子輸送性化合物として
は、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したも
20 の、例えば、特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどが使
用できるが、これらに限定されるものではない。

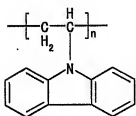
また、成膜して得られる膜の物性などをさらに改良する目的で、本発明の燐光
発光性化合物あるいは燐光発光性組成物に、発光特性には関与しない高分子化合
物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。例えば、
25 膜に柔軟性を付与するためにPMMA (ポリメチルメタクリレート) を混合する
ことができるが、これに限定されるものではない。

本発明はまた、少なくとも一層に上述の有機高分子の燐光発光性化合物を含む
ことを特徴とする有機発光素子を提供する。本発明の有機発光素子は、燐光発光
性化合物の燐光発光性単位とキャリア輸送単位とが高分子鎖に連結している為、

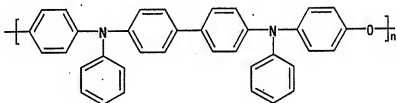
有機発光素子の連続駆動や過熱による燐光発光性化合物の燐光発光性単位の凝集が抑制され、安定な表示装置を提供でき、かつ蛍光ではなく燐光発光性単位を有する為、超高効率の発光を実現できる。

- 本発明の燐光発光性化合物を用いた有機発光素子は、図 2 (a) に示すように
- 5、本発明の燐光発光性化合物を一对の陽極と陰極で挟んだ一層構成でも機能するが、燐光の発光効率を高める為には、図 2 (b) のような電子輸送性高分子を用いた電子輸送層との積層構成、又は図 2 (c) のようなホール輸送性高分子を用いたホール輸送層との積層構成が望ましい。これらのキャリア (電子、ホール)
- 輸送性高分子としては

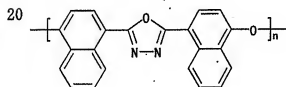
10 【化 10】



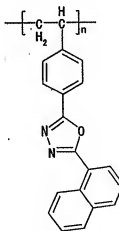
HTP 1



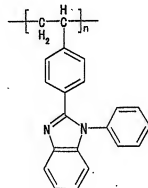
HTP 2



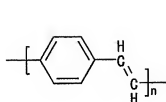
ETP 1



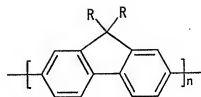
ETP 2



ETP 3



CP 1



CP 2

5
10
のような第3級アミン及びその誘導体 (HTP 1、2)、オキサジアゾール誘導体 (ETP 1、2)、イミダゾール誘導体 (ETP 3) の基を含む高分子、ポリ
パラフェニレンビニレン (CP 1)、ポリジアルキルフルオレン (CP 2) など
が挙げられる。

図 2 (b) の積層構成を有する発光素子において、燐光発光性化合物として前
記 P 1 の高分子を用い、電子輸送性高分子としてオキサジアゾール誘導体の基を
含む高分子 ETP 2 を用いた有機発光素子で、発光機構を簡単に説明する。金属
15 陰極から注入された電子は、電子輸送層を通じて輸送され、燐光発光性化合物 P
P 1 の層へ注入され、一方、ITO 陽極から注入されたホールは燐光発光性化合物
P 1 のカルバゾール環を含む繰り返し単位を伝導する。注入された電子がカルバ
ゾール環上でホールと再結合することによって、カルバゾール環の繰り返し単位
の励起状態が生成し、次にイリジウム錯体の繰り返し単位へエネルギー移動する
20 。その結果、イリジウム錯体の繰り返し単位において励起三重項状態が形成され
、エネルギー緩和により燐光の発光が観察される。ただし、注入されたホールと
電子の再結合がイリジウム錯体の繰り返し単位上で起こる機構も考えられる。

陽極は、一般には透明基板であるガラス基板上に形成され、発光透過性材料を
用いる。ITO (酸化スズインジウム)、酸化インジウム、酸化スズ、又は酸化
25 インジウム酸化亜鉛合金が好ましい。金、白金、銀、マグネシウムなどの金属の
薄膜を用いてもよい。ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、及びそれ
らの誘導体からなる導電性高分子も使用可能である。

陰極には、仕事関数の低い Li、K などのアルカリ金属や Mg、Ca などのア
ルカリ土類金属を用いるのが、電子注入効率の観点から好ましい。また、これら

の金属と比較して化学的に安定なAlなどを用いることも望ましい。電子注入効率と化学的安定性を両立させるために2種以上の材料を含む層にしてもよい。それらの材料については特開平2-15595、特開平5-121172などに記載されており、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の薄層(0.01~10 μ m程度)をAl層の下に(陰極側を上側、陽極側を下側とする)挟んでもよい。

陽極と陰極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法で形成できる。また、電極(特に発光透過性材料の電極)のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチング、レーザーなどを用いた物理的エッチングなどにより行うことが好ましい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリングなどを行なってパターニングしてもよい。

本発明において、透明基板として通常のガラス基板の他にプラスチック基板を使用することができる。基板として用いるプラスチックは耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性及び低吸湿性に優れていることが必要である。このようなプラスチックとしては、ポリエチレングレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミドなどが挙げられる。これら柔軟な基板を用いることで、柔軟な有機発光素子を提供できる。基板の電極側の面、電極と反対側の面、又はその両方の面に透湿防止層(ガスバリア層)を設置することが好ましい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素や酸化ケイ素などの無機物が好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法などにより成膜できる。また、必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

発光発光性化合物、電子輸送性高分子、ホール輸送性高分子などの有機高分子層の成膜法としては、溶液からのスピンコート法が一般的であり、そのほかにも大面積の有機高分子層を簡便に製造することができる方法として印刷法、インクジェット法、スプレー法、ディスペンサー法などを挙げることができるが、何らこれらに限定されるものではない。これにより表示画面の各画素が本発明の有機発光素子からなる表示装置において、画素ごとに有機高分子を塗り別けることができ、表示装置の表示画面をフルカラー化することができる。特にインクジェッ

ト法は、この画素ごとの塗り分け、表示画面のフルカラー化を容易に行うことができる。

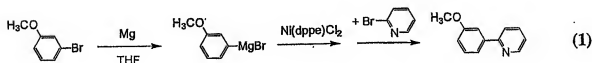
- 表示画面の各画素が本発明の有機発光素子からなる表示装置において、画素ごとに二個以上のトランジスタを配置し、これらのトランジスタによる画素のアドレスと駆動によって、アクティブマトリックス方式の表示装置を提供できる。最低限必要な二個のトランジスタの内、一個は画素を構成する有機発光素子に電流を注入する駆動用トランジスタであり、他の一個は、この駆動用トランジスタへの電流注入のオン/オフを制御する切り換え用トランジスタである。さらにこれらのトランジスタを有機トランジスタにすることで、プラスチック基板への適用も可能となる。

(実施例)

以下に本発明の燐光発光性化合物の実施例、及びその合成法を説明する。これらの実施例は、説明の為の単なる例示であって、本発明は、これらの実施例に制限されない。

- (実施例 1-1) 燐光発光性化合物の単量体：[2-(3-メタクリルフェニル)ピリジン]ビス[2-(3-プロピオニルフェニル)ピリジン]イリジウム(III) (以下、Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂と略す)の合成
まず、スキーム(1)の常法に従い2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(MeOPPy)を合成した。

【化11】



25

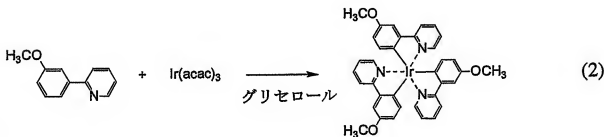
具体的には、3-ブロモアニソール8.98g(48mmol)を脱水テトラヒドロフラン(THF)60ml中でMgを用いて3-メトキシフェニルマグネシウムブロミドを合成した。さらに、2-ブロモピリジン6.32g(40mmol)、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロニックル(0

) (Ni(dpppe)Cl₂) 0.74gを脱水THF40mlに溶解した溶液に、先に得られた3-メトキシフェニルマグネシウムブロミドを添加し、室温で12時間反応させることにより無色透明の2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(MeOPPy)を6.03g(32.4mmol)得た。同定はCHN元素

5 分析、NMR、IRで行った。

次に、スキーム(1)で得られたMeOPPyとトリス(アセチルアセトナト)イリジウム(III)(Ir(acac)₃)を、スキーム(2)に示すように、高温で反応させ、トリス(2-(3-メトキシフェニル)ピリジン)イリジウム(III)(Ir(MeOPPy)₃)を合成した。

10 【化12】



15

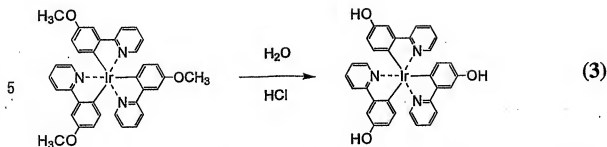
具体的には、MeOPPy 0.50g(2.70mmol)とIr(acac)₃ 0.20g(0.41mmol)をグリセロール20ml中、250℃で9時間反応させ、カラムで精製することにより、蛍光性黄色粉末としてIr(MeOPPy)₃ 0.020g(0.027mmol)を得た。同定はCHN及びIr元素分析、IRで行った。

20

スキーム(2)で得られたIr(MeOPPy)₃を、スキーム(3)の常法に従い、塩酸水溶液中でMeO基を加水分解してOH基とし、粉末のトリス(2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン)イリジウム(III)(Ir(HOPPy)₃)を得た。

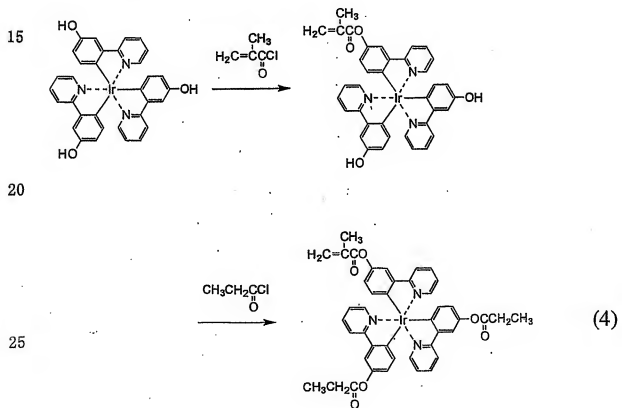
25

【化13】



スキーム (3) で得られた $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ を、スキーム (4) に従い、
 メタクリル酸クロリドとモル比 1 : 1 で反応させることにより、OH 基の一部分
 10 をメタクリル化させ $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{HOPPy})_2$ が主成分となる錯体を合
 成した。次いで残りの OH 基をプロピオン酸クロリド (PrCOCl) と反応さ
 せ、 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ が主成分となる錯体を得た。

【化 1 4】

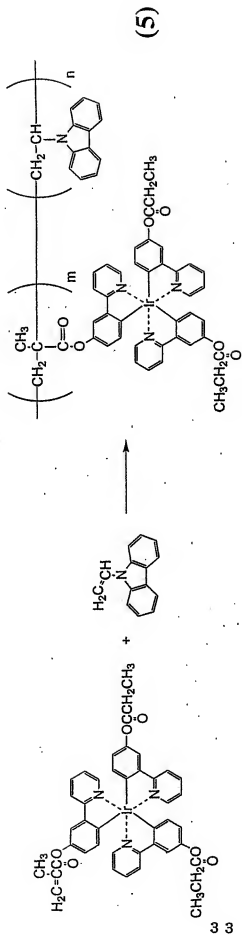


具体的には、反応容器に脱水 THF 8 ml、 $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ 0.706

- g (1mmol)、脱酸剤としてトリエチルアミン0.600g (5.9mmol)を入れた後、メタクリル酸クロリド0.106g (1mmol)を脱水THF 4mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20℃で5時間反応させた。この反応溶液に更にプロピオン酸クロリド0.370g (4mmol)を脱水THF 4mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20℃で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことによって精製し、目的とするIr (MPPy) (PrCOPPy)₂ 0.523g (0.59mmol)を粉末として得た。この錯体の同定はCHN及びIrの元素分析、IRで行った。

- (実施例1-2) 燐光発光性化合物：[2-(3-メタクリルフェニル)ピリジン]ビス[2-(3-プロピオニルフェニル)ピリジン]イリジウム(Ir) / N-ビニルカルバゾール共重合体(以下、Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂ / VCz共重合体と略す)の合成
- スキーム(5)に従って、反応容器に実施例1で合成したIr (MPPy) (PrCOPPy)₂ 錯体0.222g (0.25mmol)、N-ビニルカルバゾール(VCz) 0.918g (4.75mmol) (Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂とVCzがモル比で5:95)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.010g (0.061mmol)、酢酸ブチル10mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた。

【化15】



反応後、生成物をアセトンに投入して再沈殿を行い、濾過により共重合体を回収した。回収した共重合体のクロロホルム溶液をメタノール中に投入して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、沈殿回収後に真空乾燥して、目的とするIr (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体0.946gを
 5 粉末として得た。得られた共重合体のCHN及びIrの元素分析は、Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂とVCzが5:95のモル比で共重合していることを支持していた。即ち燐光発光性単位の繰返し数m/キャリア輸送性単位の繰返し数n=5/95であると考えられる。また、共重合体のクロロホルム中のGPCから、重量平均分子量はポリスチレン換算で12000であった(重量平均分子量から計算される平均の重合度は37)。さらに本発明の燐光発光性化合物はクロロホルムなどの有機溶剤に可溶である。

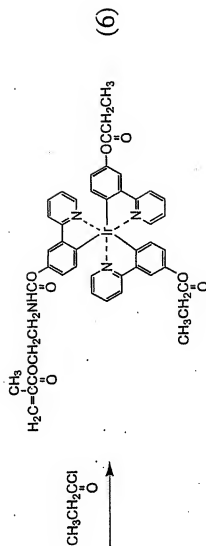
(実施例1-3) 有機発光素子の試作

Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体と電子輸送材料であるオキサジアゾール誘導体(tBu-PBD)のクロロホルム溶液を調製した。
 15 比率は、Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体が65重量パーセントに対しtBu-PBDを35重量パーセントとした。この溶液を透明電極である酸化スズインジウム(ITO)がついたガラス基板上にスピンコートして厚さ100nmの膜を形成し、その上に真空蒸着法でCaを10nm、Alを100nm蒸着し陰極とした。この有機発光素子のITO側に正の、Al側に負
 20 の電圧を印加したところ、イリジウム錯体に起因した緑色の発光が観察された。発光量子効率率は約4%であった。

(実施例2-1) 燐光発光性化合物の単量体: {2-[3-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシフェニル]ピリジン}ビス[2-(3-プロピオニルフェニル)ピリジン]イリジウム(III)(以下、Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂と略す)の合成
 25

実施例1-1で合成した単量体の中間体Ir (HOPPy)₃をスキーム(6)に示すように、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート(MOI、昭和電工製)と1:1で反応させ、次いで残りのOH基をPrCOClと反応させ、Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂が主成分となる錯体を得た。

[化16]



具体的には、反応容器に脱水THF 8ml、Ir (HOPPy)₃ 0.706 g (1mmol)、MOI 0.106 g (1mmol)を入れて、20℃で5時間反応させた。この反応溶液に脱酸剤としてトリエチルアミン0.600 g (5.9mmol)を加えた後、プロピオニルクロリド0.370 g (4mmol)を脱水THF 4mlに溶解させた溶液を30分かけて滴下し、更に20℃で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒で再結晶を2回行うことにより精製し、目的とするIr (MiPPy) (PrCOPPy)₂ 0.613 g (0.63mmol)を粉末として得た。

10 。この同定はCHN及びIrの元素分析、IRで行った。

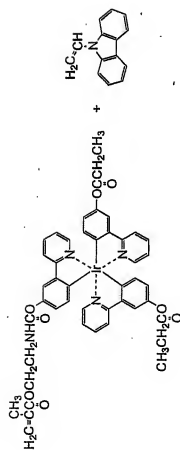
(実施例2-2) 燐光発光性化合物：{2-[3-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシフェニル]ピリジン}ビス[2-(3-プロピオニルフェニル)ピリジン]イリジウム(III)/N-ビニルカルbazol共重合体(以下、Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体と略す)

15)の合成

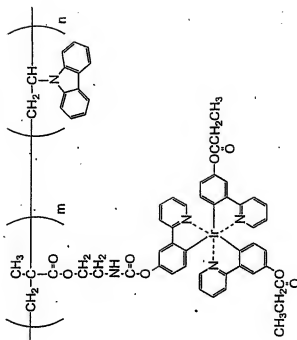
スキーム(7)に従って、反応容器に実施例3で合成したIr (MiPPy) (PrCOPPy)₂錯体0.243 g (0.25mmol)、N-ビニルカルbazol (VCz) 0.918 g (4.75mmol) Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂とVCzがモル比で5:95、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) 0.010 g (0.061mmol)、酢酸ブチル10mlを入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた。

20

【化17】



+



(7)

反応後、アセトンに投入して再沈殿を行い、濾過により共重合体を回収した。回収した共重合体のクロロホルム溶液をメタノール中に投入して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、沈殿回収後に真空乾燥して、目的とするIr (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体1.053gを粉末として得た。得られた共重合体のCHN及びIrの元素分析はIr (MiPPy) (PrCOPPy)₂とVCzが5:95のモル比で共重合していることを支持していた。即ち燐光発光性単位の繰り返し数m/キャリア輸送性単位の繰り返し数n=5/95であると考えられる。また、共重合体のクロロホルム中のGPCから、重量平均分子量はポリスチレン換算で23000であった(重量平均分子量から計算される平均の重合度は64)。さらに本発明の燐光発光性化合物はクロロホルムなどの有機溶剤に可溶である。

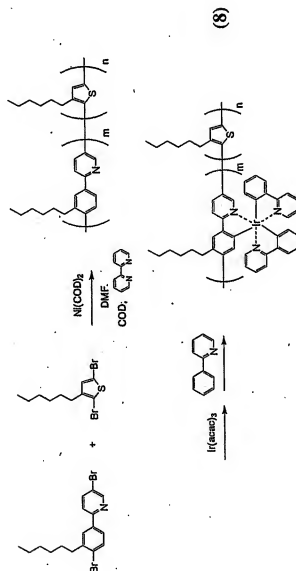
(実施例2-3) 有機発光素子の試作

Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体とtBu-PBDのクロロホルム溶液を調製した。比率は、Ir (MiPPy) (PrCOPPy)₂/VCz共重合体が65重量パーセントに対しtBu-PBDを35重量パーセントとした。この溶液をITOがついたガラス基板上にスピンコートして厚さ100nmの膜を形成し、その上に真空蒸着法でCaを10nm、Alを100nm蒸着し陰極とした。この有機発光素子のITO側に正の、Al側に負の電圧を印加したところ、イリジウム錯体に起因した緑色の発光が観察された。発光量子効率率は約3%であった。

(実施例3-1) 燐光発光性化合物:[2-(3-ヘキシルフェニル)ピリジン]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)/3-ヘキシルチオフェン共重合体(以下、Ir(HPPy)PPy₂/HT共重合体と略す)の合成スキーム(8)に示すように、5-プロモ-2-(4-プロモ-3-ヘキシルフェニル)ピリジン(HPPyBr₂)0.099g(0.25mmol)と3-ヘキシル-2,5-ジプロモチオフェン(HTBr₂)1.549g(4.75mmol)((HPPyBr₂)と(HTBr₂)がモル比で5:95)とを常法に従い、ジメチルホルムアミド(DMF)10ml中でNi(COD)₂(0)(ただしCODはシクロオクタジエニル基を示す)触媒で共重合し、2-(3

一ヘキシルフェニル) ピリジン/3-ヘキシルチオフェン共重合体 (HPPy/HT共重合体) を合成した。次に、このHPPy/HT共重合体0.625 g (4mmol) と $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 0.099 g (0.2mmol) をメタクレゾール中で溶解し、250℃で10時間反応させた。さらにこの溶液にフェニルピリジン (PPy) を0.062 g (0.4mmol) を加え、250℃で10時間反応させた。

【化18】



反応後、アセトンに投入して再沈殿を行い、濾過により共重合体を回収した。回収した共重合体のDMF溶液をアセトン中に投入して再沈殿を更に2回行うことにより精製し、沈殿回収後に真空乾燥して、目的とするIr (HPPy) PPy₂/HT共重合体0.564gを粉末として得た。

- 5 共重合体のCHN及びIrの元素分析は推定構造を支持していた。即ち燐光発光性単位の繰り返し数m/キャリア輸送性単位の繰り返し数n=5/95であると考えられる。また、ヘキサフルオロイソプロパノール中の共重合体のGPCから、重量平均分子量はポリスチレン換算で18000であった(重量平均分子量から計算される平均の重合度は68)。さらに本発明の燐光発光性化合物はDMFなどの有機溶剤に可溶である。

(実施例3-2) 有機発光素子の試作

- Ir (HPPy) PPy₂/HT共重合体とtBu-PBDのクロロホルム溶液を調製した。比率は、Ir (HPPy) PPy₂/HT共重合体が65重量パーセントに対しtBu-PBDを35重量パーセントとした。この溶液をITO
- 15 がついたガラス基板上にスピンコートして厚さ100nmの膜を形成し、その上に真空蒸着法でCaを10nm、Alを100nm蒸着し陰極とした。この有機発光素子のITO側に正の、Al側に負の電圧を印加したところ、イリジウム錯体に起因した黄色の発光が観察された。発光量子効率率は約1%であった。

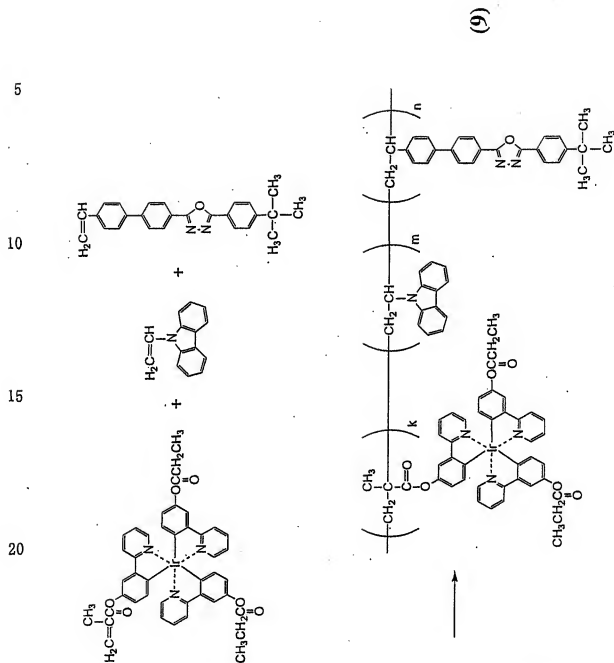
- (実施例4-1) 電子輸送性化合物の単量体：2-(4-tert-ブチルフェニル)-(4'-ビニル-ピフェニル-4-イル)-[1, 3, 4]オキサジアゾール(以下、VPBDと略す。)の合成
- 20 特開平10-1665号公報に開示されている方法に従い、VPBDを合成した。

- (実施例4-2) 燐光発光性化合物：[2-(3-メタクリルフェニル)ピリジン]ビス[2-(3-プロピオニルフェニル)ピリジン]イリジウム(III)/N-ビニルカルバゾール/2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビニル-ピフェニル-4-イル)-[1, 3, 4]オキサジアゾール共重合体(以下、Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz/VPBD共重合体と略す。)の合成
- 25

下記スキーム(9)に従って、実施例1-1で合成したIr(MPPy)(PrCOPPy)₂錯体0.222g(0.25mmol)、VCz0.628g(3.25mmol)、上記実施例4-1で合成したVPBD0.571g(1.50mmol)(モル比がIr(MPPy)(PrCOPPy)₂:VCz:VPBD=5:65:30)、2,2'-アゾビス(イソプロピロニトリル)(AIBN)0.010g(0.061mmol)、ベンゼン10mlを反応容器に入れて窒素置換を行った後、80℃で10時間反応させた。

- 反応後、生成物をアセトンに投入して再沈殿を行い、濾過により共重合体を回収した。回収した共重合体のクロロホルム溶液をメタノール中に投入して再沈殿させることをさらに2回行うことにより精製し、沈殿回収後に真空乾燥して、目的とするIr(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz/VPBD共重合体0.080gを粉末として得た。

【化19】



- 25 得られた共重合体（磷光発光性化合物）のCHN及びI r の元素分析は、モル比がI r (MPPy) (PrCOPPy)₂:VCz:VPBD=5:65:25で共重合していることを支持していた。すなわち、(磷光発光性単位の繰り返し数:k) / (キャリア輸送単位の繰り返し数m+n) = 5/90であると考えられる。また、共重合体のクロロホルム中のGPCから、共重合体の重量平均分

子量はポリスチレン換算で30000であった(重量平均分子量から計算される平均の重合度は2.5)。この共重合体は、クロロホルムなどの有機溶剤に可溶である。

(実施例4-3) 有機発光素子の試作

- 5 実施例4-2で得られたIr(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz/V
PBD共重合体のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を透明電極である酸化スズインジウム(ITO)が付いたガラス基板上にスピンコートして厚さ100
nmの膜を形成し、その上に真空蒸着法でCaを10nm、Alを100nm蒸
着して陰極とし、有機発光素子を得た。この有機発光素子のITO側を正とし、
10 Al側を負として電圧を印加したところ、イリジウム錯体に起因した緑色の発光
が観察された。発光量子効率率は約3%であった。

(実施例5-1) 電子輸送性高分子化合物: ポリ-VPBD (以下、PVPB
Dと略す。)の合成

- 特開平10-1655号公報に開示されている方法に従いPVPBDを合成し
15 た。

(実施例5-2)

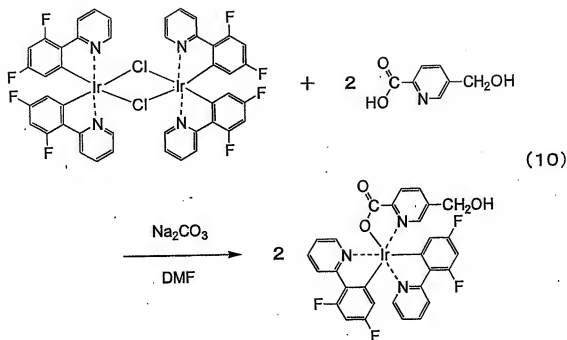
- 実施例1-2で得られたIr(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz共重
合体と実施例5-1で得られたPVPBDのクロロホルム溶液を調製した。比率
は、Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz共重合体が65重量%に対
20 しPVPBDを35重量%とした。この溶液を透明電極である酸化スズインジウ
ム(ITO)が付いたガラス基板上にスピンコートして厚さ100nmの膜を形
成し、その上に真空蒸着法でCaを10nm、Alを100nm蒸着して陰極と
し、有機発光素子を得た。この有機発光素子のITO側を正とし、Al側を負と
して電圧を印加したところ、イリジウム錯体に起因した緑色の発光が観察された
25 。発光量子効率率は約4.5%であった。

(実施例6-1) 青色燐光発光部位を有する単量体: イリジウム(III)ビス
(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)(5-メタクロイロキ
シメチルピコリナート)(以下、Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₃MA

—pic) と略す。) の合成

- スキーム(10)に示すように、イリジウム(III)ビス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)(5-(ヒドロキシメチル)ピコリナート)(以下、Ir(2,4-F-py)₂(5-CH₂OH-pic)と略す。)を合成した。即ち、[Ir(2,4-F-py)₂Cl]₂ 121.6mg (0.1mmol)、5-ヒドロキシメチルピコリン酸 45.9mg (0.3mmol)、炭酸ナトリウム 106.0mg (1.0mmol) にアルゴン気流下において脱水N,N-ジメチルホルムアミド 10ml を加え、80℃で2時間攪拌した。反応液に50mlの水を加えた後、酢酸エチルで抽出した。その溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、メタノール：クロロホルム=1:19(体積比))で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶としてIr(2,4-F-py)₂(5-CH₂OH-pic) 108.7mgを得た。収率75%。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H-NMR(270 MHz, DMSO-d₆),
- ppm: 8.54(d, 1H, J = 4.6), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H, J = 4.9), 7.49(dd, 1H, J = 6.6, .6.6), 7.32(dd, 1H, J = 6.6, .6.6), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H, J = 8.9, 2.4), 5.46(dd, 1H, J = 8.5, 2.3), 5.42(t, 1H, J = 4.6), 4.49(d, 2H, J = 4.6). Anal. Found: C 48.05, H 2.54, N 5.86. Calcd: C 48.06, H 2.50, N 5.80.

20 【化20】

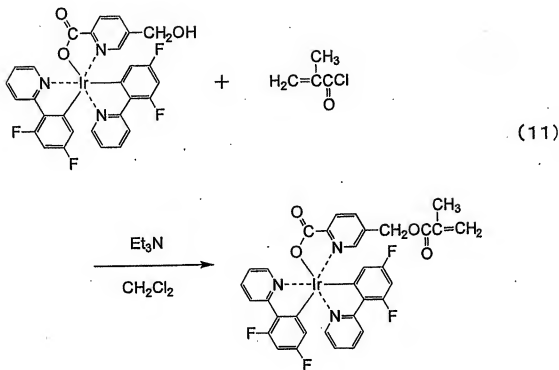


5 次いで、スキーム (11) に示すように、 $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (5\text{-CH}_2\text{MA-pic})$ を合成した。即ち、 $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (5\text{-CH}_2\text{OH-pic})$ 72.5 mg (0.1 mmol) と 2, 6-ジ-tert-4-メチルフェノール 0.2 mg をアルゴン気流下で脱水ジクロロメタン 1.0 ml に溶解し、トリエチルアミン 101.2 mg (1.0 mmol) とメタクリル酸クロライド 52.3 mg (0.5 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応液に水 50 ml を加え、クロロホルムで抽出した。その溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、メタノール：クロロホルム = 3 : 97 (体積比)) で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶として $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (5\text{-CH}_2\text{MA-pic})$ 70.6 mg を得た。収率 89%。同定は

10 $^1\text{H-NMR}$ と CHN 元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm: 8.53 (d, 1H, $J = 5.1$), 8.28 (d, 1H, $J = 8.4$), 8.22 (d, 1H, $J = 8.6$), 8.1 - 8.0 (m, 4H), 7.70 (s, 1H), 7.66 (d, 1H, $J = 4.9$), 7.48 (dd, 1H, $J = 6.5, 6.5$), 7.31 (dd, 1H, $J = 6.5, 6.5$), 6.9 - 6.7 (m, 2H), 5.84 (s, 1H), 5.7 - 5.6 (m, 2H), 5.47 (dd, 1H, $J = 8.8, 2.6$), 5.24 (d, 2H, $J = 2.7$),

1.78(s, 3H). Anal. Found: C 49.92, H 2.87, N 5.28. Calcd: C 50.00, H 2.80, N 5.30.

【化21】



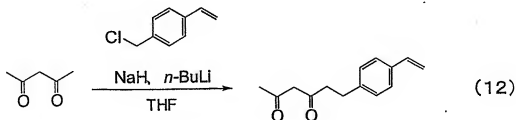
5

(実施例6-2) 緑色の燐光発光性部位を有する単量体：[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオネート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (以下Ir(ppy)₂[1-(StMe)-acac]と略す)の合成

- 10 スキーム(12)に示すように、アセチルアセトンと4-ビニルベンジルクロライドを反応させて6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオネを合成した。即ち、水酸化ナトリウム1.23g(60% in oil)(31mmol)を窒素雰囲気下で秤量し、これに乾燥テトラヒドロフラン(以下THFと略す)60mlを加えて氷浴で0℃に冷却した。この懸濁液にアセチルアセトン
- 15 2.5g(24mmol)とヘキサメチルホスホリクトリアミド1mlの混合溶液を滴下すると無色の沈殿が生成した。0℃で10分間攪拌した後、n-ブチ

- ルリチウムのヘキサン溶液 (1.6M) 17.5 ml (28 mmol) を滴下すると沈殿が溶解し、更に 0℃ で 20 分間攪拌した。得られた薄黄色の溶液に 4-ビニルベンジルクロライド 4.0 g (26 mmol) を滴下し、反応液を室温に戻して 20 分間攪拌後、希塩酸を加えて水層を酸性にした。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエボレータで溶媒を留去した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムに加えてヘキサン/ジクロロメタンの 1 : 1 (体積比) 混合溶媒で展開し、主生成物を分取した。得られた溶液から減圧で溶媒を留去することにより、目的とする 6-(4-ビニルフェニル)-2, 4-ヘキサジオン 3.0 g (14 mmol) を褐色の液体として得た。収率 56%。同定は CHN 元素分析、¹H-NMR で行った。¹H NMR (CDCl₃): enol; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, aromatic), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, aromatic), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, vinylic), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, vinylic), 5.46 (s, 1 H, diketonate-methine), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, vinylic), 2.91 (t, J = 5.7 Hz, 2 H, methylene), 2.58 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, methylene), 2.03 (s, 3 H, methyl). keto; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, aromatic), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, aromatic), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, vinylic), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, vinylic), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, vinylic), 3.53 (s, 2 H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89 (m, 4 H, ethylene), 2.19 (s, 3 H, methyl). enol : keto = 6 : 1. E.A.: Calcd for C₁₄H₉O₂: C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.49; H, 7.52.

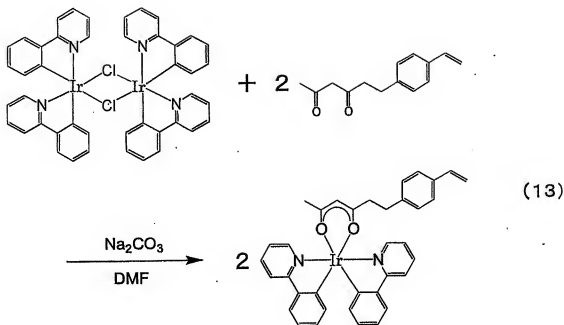
【化 2 2】



次いで、スキーム (13) に示すように、この 6-(4-ビニルフェニル)-2, 4-ヘキサジオンと常法に従い合成した [Ir(ppy)₂Cl]₂ を反

応させて $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ を合成した。即ち、
[$\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}$]₂ 342 mg (0.32 mmol)、炭酸ナトリウム 158 mg (1.5 mmol) および 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 5 mg (0.023 mmol) を 5 ml の N,N-ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略す) に溶解し、これに 6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサンジオン 210 mg (0.97 mmol) を加えて 65℃ で 1 時間加熱攪拌した。次に室温まで冷却した反応溶液に希塩酸水溶液を加えた後、薄黄色の成分をクロロホルムで抽出した。ロータリーエバポレータを用いて溶媒を留去後、残渣を少量のジクロロメタンに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ジクロロメタン) で黄色の主生成物を分取した。この溶液を減圧乾固し、ジクロロメタン-ヘキサン混合溶液を加えて -20℃ で再結晶を行い、目的とする $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 354 mg (0.49 mmol) を薄黄色結晶として得た。収率 78%。同定は CHN 元素分析、¹H-NMR で行った。¹H NMR (CDCl₃): 8.47 (d, J = 5.7 Hz, 1 H, ppy), 8.21 (d, J = 5.7 Hz, 1 H, ppy), 7.9-7.5 (m, 6 H, ppy), 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, styryl-aromatic), 7.00 (m, 2 H, ppy), 6.89 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, styryl-aromatic), 6.75 (m, 5 H, ppy and vinylic), 6.28 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, ppy), 7.67 (d, J = 17.6 Hz, 1 H, vinylic), 5.19 (d, J = 9.5 Hz, 1 H, vinylic), 5.17 (s, 1 H, diketone-methine), 2.60 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, ethylene), 2.36 (m, 2 H, ethylene), 1.75 (s, 3 H, methyl). E.A.: Calcd for C₃₆H₃₁IrN₂O₂: C, 60.40; H, 4.36; N, 3.91. Found: C, 61.35; H, 4.34; N, 3.83.

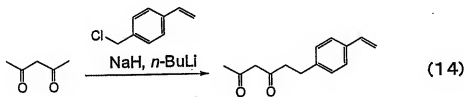
【化 23】



- (実施例 6-3) 赤色の発光性部位を有する単量体：[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス[2-(2-ピリジル)ベンゾチエニル]イリジウム(III)〔以下 Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac]と略す〕の合成
- スキーム(14)に示すように、アセチルアセトンと4-ビニルベンジルクロライドを反応させて6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナートを合成した。即ち、水素化ナトリウム1.23g(60% in oil)(31mmol)を窒素雰囲気下で秤量し、これに乾燥テトラヒドロフラン(以下THFと略す)60mlを加えて氷浴で0℃に冷却した。この懸濁液にアセチルアセトン2.5g(24mmol)とヘキサメチルホスホリクトリアミド(以下HMPAと略す)1mlの混合溶液を滴下すると無色の沈殿が生成した。0℃で10分間攪拌した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M)17.5ml(28mmol)を滴下すると沈殿が溶解し、更に0℃で20分間攪拌した。得られた薄黄色の溶液に4-ビニルベンジルクロライド4.0g(26mmol)を滴下し、反応液を室温に戻して20分間攪拌後、希塩酸を加えて水層を酸性にした。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した

- 後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムに加えてヘキサン/ジクロロメタンの1:1（体積比）混合溶媒で展開し、主生成物を分取した。得られた溶液から減圧で溶媒を留去することにより、
- 5 目的とする6-（4-ビニルフェニル）-2, 4-ヘキサジオン 3.0 g（14 mmol）を褐色の液体として得た。収率56%。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。¹H NMR: enol; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, aromatic), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, aromatic), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, vinylic), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, vinylic), 5.46 (s, 1 H, enol-methine), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, vinylic), 2.91 (t, J = 5.7 Hz, 2 H, methylene), 2.58 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, methylene), 2.03 (s, 3 H, methyl). keto; δ 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, aromatic), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, aromatic), 6.68 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, vinylic), 5.70 (d, J = 17.0 Hz, 1 H, vinylic), 5.20 (d, J = 11.1 Hz, 1 H, vinylic), 3.53 (s, 2 H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89 (m, 4 H, ethylene), 2.19 (s, 3 H, methyl). enol : keto = 6 : 1. E.A.:
- 15 Calcd for C₁₄H₁₂O₂: C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.49; H, 7.52.

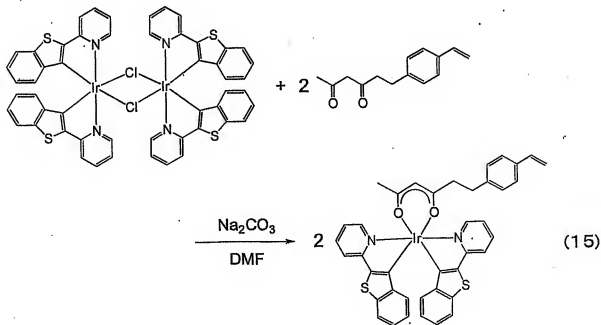
【化24】



- 次いで、スキーム（15）に示すように、この6-（4-ビニルフェニル）-2, 4-ヘキサジオンと常法（例えば S. Lamansky, et al., Inorganic
- 20 Chemistry, 40, 1704 (2001) に従い合成したジ（μ-クロロ）テトラキス（2-（2-ピリジル）ベンゾチエニル）ジイリジウム（以下、[Ir (btp)₂Cl]₂と略す。）を反応させてIr (btp)₂ [1-（St-Me）-acac]を合成した。即ち、[Ir (btp)₂Cl]₂ 253mg（0.20mmol）を10mlのN, N-ジメチルホルムアミド（以下DMFと略す
- 25 ）に懸濁させ、161mgの6-（4-ビニルフェニル）-2, 4-ヘキサジ

- オン (0.74 mmol) と 64 mg の炭酸ナトリウムおよび 1.9 mg の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-, メチルフェノール (以下 BHT と略す) (0.0086 mmol) を加えて 80°C で 1 時間加熱攪拌した。得られた反応混合物に 100 ml の水と 50 ml のクロロホルムを加えてよく振とうし、有機層を
- 5 硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータで減圧乾固した。次にジクロロメタンを溶出液として、粗精製物をシリカゲルカラムで精製し、赤褐色の溶液を得た。この溶液を減圧下で濃縮し、ヘキサンを加えて -20°C で再結晶することによって目的とする $\text{Ir}(\text{btp})_2 [1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 15 3 mg (0.18 mmol) を赤褐色の固体として得た (収率 47%)。同定は
- 10 CHN 元素分析、 ^1H -NMR で行った。 ^1H NMR: δ 8.40 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, btp), 7.97 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, btp), 7.65 (m, 6 H, btp), 7.1 - 6.7 (m, 10 H, aromatic), 6.63 (dd, $J = 17.8, 11.1$ Hz, 1 H, vinylic), 6.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, btp), 6.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, btp), 5.65 (d, $J = 17.8$ Hz, 1 H, vinylic), 5.22 (s, 1 H, diketonate-methine), 5.18 (d, $J = 11.1$ Hz, 1 H, vinylic), 2.56 (m, 2 H, ethylene), 2.37 (m, 2 H, ethylene), 1.75 (s, 3 H, methyl). E.A.: Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 58.02; H, 3.77; N, 3.38. Found: C, 57.79; H, 3.81; N, 3.55.
- 15

【化 25】



(実施例 6-4) 白色燐光発光性化合物の合成

実施例 6-1~6-3 で合成した発光機能を有する 3 種類の単量体及びホール輸送機能を有する N-ビニルカルバゾールを含有する共重合体を合成した。

- N-ビニルカルバゾール 1.55 g (8.0 mmol)、Ir (2, 4-F-ppy)₂ (3-ST-pic) 58.0 mg (0.08 mmol)、Ir (ppy)₂ [1-(St-Me)-acac] 1.1 mg (0.0015 mmol)、Ir (btp)₂ [1-(St-Me)-acac] 1.2 mg (0.0015 mmol)、AIBN 13 mg (0.08 mmol) を脱水トルエン 40 ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80℃まで昇温し、
 10 重合反応を開始させ、そのまま 8 時間攪拌した。冷却後、反応液をメタノール 250 ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、濾過により回収した。さらに、回収した重合物をクロロホルム 25 ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250 ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃で 12 時間真空乾燥させることにより目的とする青色、緑色及び赤色に発光する 3 種類の燐光発光性単位を有する白色燐光発光性化合物 116.3 mg を得た。

得られた共重合体 (燐光発光性化合物) の Ir の元素分析結果から、Ir 錯体 (燐光発光性単位) の含有量は 1.07 mol% であった。又、共重合体のクロロホルム中の GPC から、重量平均分子量はポリスチレン換算で 12400 であった。

20 (実施例 6-5) 有機発光素子の試作

Ir (MPPy) (PrCOPPy)₂/VCz 共重合体に替えて、実施例 6-2 で合成した共重合体を用いること以外は実施例 1-3 と同様にして有機発光素子の試作を行った。

- この有機発光素子の ITO 側に正の、Al 側に負の電圧を印加したところ、
 25 眼で白色の発光が観察された。

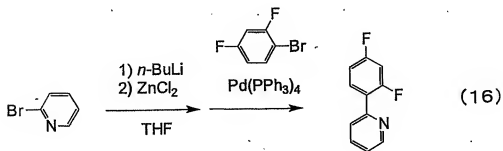
有機発光素子の発光スペクトルを図 3 に示す。3 種類の燐光発光性単位 (青、緑、赤) に対応する発光ピークがそれぞれ、480 nm、520 nm、620 nm に観測された。発光色の色度は (0.32, 0.33) であった。

(実施例 7-1) 青色の燐光発光性部位を有する単量体: イリジウム (III)

ビス (2- (2, 4-ジフルオロフェニル) ピリジナート) (3- (4-ニル
フェニル) メトキシピコリナート) (以下、I r (2, 4-F-p p y)₂ (3-
S T-p i c) と略す。) の合成

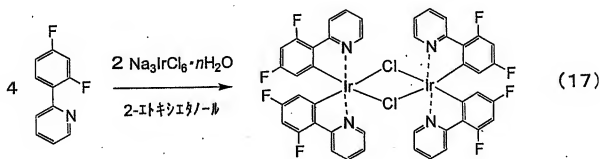
スキーム (16) に示すように、2- (2, 4-ジフルオロフェニル) ピリジ
5 ンを合成した。即ち、アルゴン気流下において2-ブロモピリジン 8.69 g
(55.0 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解して-78℃
まで冷却し、1.6 M n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 38.7 ml (61.
9 mmol) を30分かけて滴下した。滴下後、さらに塩化亜鉛 7.5 g (5
5.0 mmol) を脱水テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解した溶液
10 を30分かけて滴下した。滴下後、0℃までゆっくりと昇温し、1-ブロモ-2
, 4-ジフルオロベンゼン 9.65 g (55.0 mmol) とテトラキス (トリ
フェニルホスフィン) パラジウム (0) 2.31 g (2.0 mmol) を加え、
還流下に6時間攪拌した後、反応液に飽和食塩水 200 ml を加えジエチルエー
テルで抽出した。抽出液を乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー (シリカ
15 ゲル; クロロホルム: ヘキサン = 1:1 (体積比)) で精製することにより、2
- (2, 4-ジフルオロフェニル) ピリジン を無色透明のオイルとして得た。収
量 6.00 g。収率 63%。同定は ¹H-NMR と CHN 元素分析で行った。¹
H-NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: 8.71 (d, 1H, J = 4.6 Hz), 8.00 (td, 1H, J
= 8.9, 6.5 Hz), 7.8 - 7.7 (m, 2H), 7.3 - 7.2 (over wrapped with CHCl₃, 1H),
20 7.1 - 6.8 (m, 2H). Anal. Found: C 68.98, H 3.80, N 7.31. Calcd: C 69.11,
H 3.69, N 7.33.

【化26】



次いで、スキーム (17) に示すように、イリジウムの2核錯体、ビス(μ-クロロ)テトラキス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン)ジイリジウム(III) (以下、 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ と略す。)を合成した。即ち、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン 0.96 g (5.0 mmol) とヘキサクロロイリジウム(III) 酸ナトリウム n 水和物 (和光純薬工業製) 1.00 g を 2-エトキシエタノール:水 = 3:1 の混合溶媒 40 ml に溶解し、30 分間アルゴンガスを吹き込んだ後、還流下に 5 時間攪拌した。生じた沈殿をろ取し、エタノールと少量のアセトンで洗浄し、真空中で 5 時間乾燥することにより、 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ を黄色粉末として得た。収量 0.79 g。収率 86%。同定は $^1\text{H-NMR}$ と CHN 元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3), ppm: 9.12(d, 4H, $J = 5.7$ Hz), 8.31(d, 4H, $J = 8.6$ Hz), 7.83(dd, 4H, $J = 7.6, 7.6$ Hz), 6.82(dd, 4H, $J = 7.3, 7.3$ Hz), 6.34(ddd, 4H, $J = 11.6, 10.0, 2.4$ Hz), 5.29(dd, 4H, $J = 9.5, 2.4$ Hz). Anal. Found: C 43.69, H 3.53, N 3.54. Calcd: C 43.88, H 3.45, N 3.56.

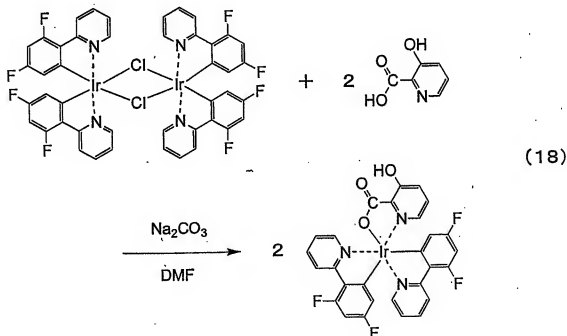
【化27】



次いで、スキーム (18) に示すように、イリジウム(III)ビス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)(3-ヒドロキシピコリナート) (以下、 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})]$ と略す。)を合成した。即ち、 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 121.6 mg (0.1 mmol)、3-ヒドロキシピコリン酸 41.7 mg (0.3 mmol)、炭酸ナトリウム 106.0 mg (1.0 mmol) にアルゴン気流下において脱水N, N-

ジメチルホルムアミド (DMF) 10 ml を加え、80 °C で 2 時間攪拌した。反応液に 50 ml の水を加えた後、酢酸エチルで抽出した。その溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、メタノール : クロロホルム = 3 : 97 (体積比)) で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶として $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-OH-pic})$ 101.0 mg を得た。収率 71%。同定は $^1\text{H-NMR}$ と CHN 元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm: 13.6 (br, 1H), 8.50 (d, 1H, $J = 5.9$ Hz), 8.25 (d, 2H, $J = 11.1$ Hz), 8.1 - 8.0 (m, 2H), 7.69 (d, 1H, $J = 5.7$ Hz), 7.62 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.53 (d, 1H, $J = 4.6$ Hz), 7.50 (d, 1H, $J = 5.7$ Hz), 7.36 (t, 1H, $J = 4.5$ Hz), 7.24 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 6.9 - 6.7 (m, 2H), 5.66 (dd, 1H, $J = 8.6; 2.4$ Hz), 5.48 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.4$ Hz). Anal. Found: C 47.29, H 2.33, N 5.86. Calcd: C 47.32, H 2.27, N 5.91.

【化 28】

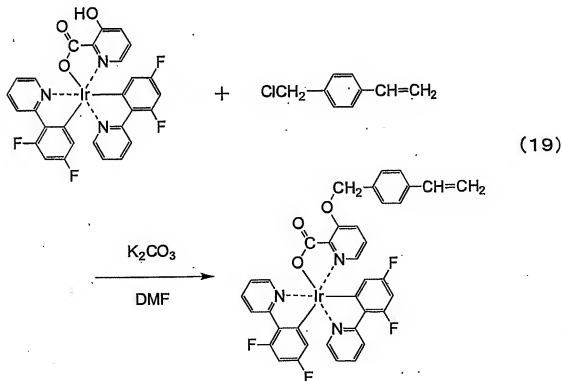


15

次いで、スキーム (19) に示すように、 $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-ST-pic})$ を合成した。即ち、 $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-OH-pic})$

-pic) 106.5 mg (0.15 mmol)、炭酸カリウム 207.3 mg
 (1.5 mmol)、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン 0.3 mg に
 アルゴン気流下において脱水N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml を加え、さ
 らに4-ビニルベンジルクロライド 91.5 mg (0.6 mmol) を加え、8
 5 0℃で4時間攪拌した。反応液に水 100 ml を加えて生成物を沈殿させてろ取
 し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、メタノール：クロロホルム = 3 :
 97 (体積比)) で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶
 することにより黄色の結晶として Ir (2,4-F-ppy)₂ (3-ST-p
 i c) 72.0 mg を得た。収率 58%。同定は ¹H-NMR と CHN 元素分析
 10 で行った。¹H-NMR (270 MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.59(d, 1H, J = 5.1 Hz),
 8.3 - 8.2(m, 2H), 8.1 - 8.0(m, 2H), 7.9(d, 1H, J = 8.6 Hz), 7.67(d, 1H,
 J = 5.1 Hz), 7.6 - 7.3(m, 7H), 6.9 - 6.7(m, 3H), 5.85(d, 1H, J = 17.8
 Hz), 5.67(dd, 1H, J = 8.9, 2.4 Hz), 5.45(dd, 1H, J = 8.9, 2.4 Hz),
 5.29(s, 2H), 5.27(d, 1H, J = 11.1 Hz). Anal. Found: C 53.71, H 2.90, N
 15 5.03. Calcd: C 53.75, H 2.93, N 5.08.

【化29】



(実施例 7-2) 青色燐光発光部位を有する $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-ST-pic})$ とホール輸送性機能を有するビニルカルバゾールの共重合体 (以下、 $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-ST-pic}) / \text{VCz}$ 共重合体と略す。) の合成

- 5 N-ビニルカルバゾール 966mg (5.0mmol) および実施例 7-1 で合成した $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-ST-pic})$ 41 (0.05mmol)、AIBN 8.2mg (0.05mmol) を脱水トルエン 25ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80℃ まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま 8 時間攪拌した。冷却後、反応液
- 10 をメタノール 250ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、濾過により回収した。さらに、回収した重合物をクロロホルム 25ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃ で 12 時間真空乾燥させることにより目的物である $\text{Ir} (2, 4\text{-F-ppy})_2 (3\text{-ST-pic}) / \text{VCz}$ 共重合体 722mg を得た。
- 15 得られた共重合体 (燐光発光性化合物) の Ir の元素分析結果から、Ir 錯体 (燐光発光性単位) の含有量は 1.04mol% であった。また、共重合体のクロロホルム中の GPC から、重量平均分子量はポリスチレン換算で 11400 であった。

- (実施例 7-3) 赤色燐光発光部位を有する [6-(4-ビニルフェニル)-2, 4-ヘキサジジオナート] ビス [2-(2-ピリジル)ベンゾチエニル] イリジウム (III) とホール輸送性機能を有するビニルカルバゾールの共重合体 (以下、 $\text{Ir} (\text{btp})_2 [1-(\text{StMe})-\text{acac}] / \text{VCz}$ 共重合体と略す。) の合成
- 20 , 4-ヘキサジジオナート] ビス [2-(2-ピリジル)ベンゾチエニル] イリジウム (III) とホール輸送性機能を有するビニルカルバゾールの共重合体 (以下、 $\text{Ir} (\text{btp})_2 [1-(\text{StMe})-\text{acac}] / \text{VCz}$ 共重合体と略す。) の合成

- N-ビニルカルバゾール 1.55g (8.0mmol)、実施例 6-3 で合成した $\text{Ir} (\text{btp})_2 [1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 33.1mg (0.04mmol)、AIBN 13mg (0.08mmol) を脱水トルエン 40ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80℃ まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま 8 時間攪拌した。冷却後、反応液をメタノール 250ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、濾過により回収した。さらに

、回収した重合物をクロロホルム 25 ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250 ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃で12時間真空乾燥させることにより目的物である $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共重合体 1.12 g を得た。

- 5 得られた共重合体（磷光発光性化合物）の Ir の元素分析結果から、 Ir 錯体（磷光発光性単位）の含有量は 0.59 mol % であった。また、共重合体のクロロホルム中の GPC から、重量平均分子量はポリスチレン換算で 10800 であった。

（実施例 7-4）有機発光素子の試作

- 10 実施例 7-2 で合成した $\text{Ir}(2,4\text{-Fppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共重合体、実施例 7-3 で合成した $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共重合体並びに tBu-PBD のクロロホルム溶液を調製した。比率は、 $\text{Ir}(2,4\text{-Fppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共重合体が 66.85 質量%、 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共重合体が 3.15 質量%、 tBu-PBD が 30.00 質量% とした。

この溶液を ITO が付いたガラス基板の上にスピンコートして厚さ 100 nm の膜を形成し、その上に真空蒸着法で Ca を 10 nm、 Al を 100 nm 蒸着し陰極とした。

- 20 得られた有機発光素子の ITO 側に正の、 Al 側に負の電圧を印加したところ、肉眼で白色の発光が観察された。

- 有機発光素子の発光スペクトルを図 4 に示す。 $\text{Ir}(2,4\text{-Fppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 共重合体及び $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]/\text{VCz}$ 共重合体に対応する発光ピークがそれぞれ、480 nm 付近と 620 nm 付近に観測された。色度座標は (0.30, 0.35) であった。

請求の範囲

1. 有機発光素子に使用され、燐光を発光する中性の有機高分子の燐光発光
5 性化合物であって、
燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と、
キャリアを輸送する繰り返し単位であるキャリア輸送性単位と、
を含むことを特徴とする燐光発光性化合物。
2. 前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前記キャリア輸送性単位の繰
10 り返し数 n は、
$$m < n$$

の関係を満たすことを特徴とするクレーム1記載の燐光発光性化合物。
3. 前記燐光発光性単位の繰り返し数 m 、及び前記キャリア輸送性単位の繰
り返し数 n は、
15 $0.0001 \leq m / (m + n) \leq 0.2$
の関係を満たすことを特徴とするクレーム2記載の燐光発光性化合物。
4. 有機溶剤又は水に可溶であることを特徴とするクレーム1乃至3のい
ずれか1項に記載の燐光発光性化合物。
5. 重合度が5乃至5000であることを特徴とするクレーム1乃至4のい
20 ずれか1項に記載の燐光発光性化合物。
6. 前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャリア輸送性
単位のキャリア輸送性部位が側鎖を構成していることを特徴とするクレーム1乃
至5のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。
7. 前記燐光発光性単位の燐光発光性部位、及び／又は前記キャリア輸送性
25 単位のキャリア輸送性部位が主鎖を構成していることを特徴とするクレーム1乃
至5のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。
8. 前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位であ
ることを特徴とするクレーム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物

9. 前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位が電子輸送性部位であることを特徴とするクレイム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。

10. 前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がホール輸送性部位及び電子輸送性部位からなることを特徴とするクレイム1乃至7のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。

11. 前記燐光発光性単位の燐光発光性部位が遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基又は二価基であることを特徴とするクレイム1乃至10のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。

12. 前記遷移金属又は希土類金属の錯体の一価基は、主鎖に対してスペーサー部分を介して側鎖として結合し、

該スペーサー部分は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1乃至30の有機基又は炭素原子を有しないヘテロ原子数1乃至10の無機基を含むことを特徴とするクレイム11に記載の燐光発光性化合物。

13. 前記キャリア輸送性単位のキャリア輸送性部位がカルバゾールの一価基、第3級アミンの一価基、イミダゾール誘導体の一価基、トリアゾール誘導体の一価基、オキサジアゾール誘導体の一価基、ステレンの二価基、及びブルオレンの二価基からなる基の群、並びに該基を置換基で置換した基の群より、少なくとも1種類以上選択される基を含むことを特徴とするクレイム1乃至12のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。

14. 所定の1色に発光する1種類又は所定の相互に異なる2色以上に発光する2種類以上の燐光発光性単位を有することを特徴とするクレイム1乃至13のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物。

15. 前記燐光発光性単位は、青色若しくは緑色及び黄色若しくは赤色に発光する2種類からなり、全体として白色に発光することを特徴とするクレイム14に記載の燐光発光性化合物。

16. 前記燐光発光性単位は、青色、緑色及び赤色に発光する3種類からなり、全体として白色に発光することを特徴とするクレイム14に記載の燐光発光性化合物。

17. クレイム1乃至16のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物を含む

ことを特徴とする燐光発光性組成物。

18. クレーム14記載の燐光発光性化合物であって相互に異なる色に発光する燐光発光性単位を1又は2種類以上有するものを複数配合してなることを特徴とする燐光発光性組成物。

5 19. 全体として白色に発光することを特徴とするクレーム18記載の燐光発光性組成物。

20. 青色若しくは緑色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物及び黄色若しくは赤色に発光する燐光発光性単位を有する燐光発光性化合物を配合してなり、全体として白色に発光することを特徴とするクレーム18記載の
10 燐光発光性組成物。

21. クレーム1乃至20のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物若しくは燐光発光性組成物及びキャリア輸送性高分子化合物を配合してなることを特徴とする燐光発光性組成物。

22. 前記キャリア輸送性高分子化合物は、ホール輸送性高分子化合物である
15 ことを特徴とするクレーム21記載の燐光発光性組成物。

23. 前記キャリア輸送性高分子化合物は、電子輸送性高分子化合物であることを特徴とするクレーム21記載の燐光発光性組成物。

24. クレーム1乃至20のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物若しくは燐光発光性組成物及びキャリア輸送性低分子化合物を配合してなることを特徴と
20 する燐光発光性組成物。

25. 前記キャリア輸送性低分子化合物は、ホール輸送性低分子化合物であることを特徴とするクレーム24記載の燐光発光性組成物。

26. 前記キャリア輸送性低分子化合物は、電子輸送性低分子化合物であることを特徴とするクレーム24記載の燐光発光性組成物。

27. 陽極と陰極に挟まれた一又は複数の有機高分子層を含む有機発光素子
25 において、

前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレーム1乃至26のいずれか1項に記載の燐光発光性化合物又は燐光発光性組成物を含むことを特徴とする有機発光素子。

28. 陽極と陰極に挟まれた一又は複数の有機高分子層を含む有機発光素子において、

陽極と、陽極が設けられる透明基板との間にカラーフィルターが配設され、

- 前記有機高分子層の少なくとも一層は、クレイム15若しくは16記載の燐光
5 発光性化合物又はクレイム19若しくは20記載の燐光発光性組成物を含むこと
を特徴とする有機発光素子。

29. 前記陽極は、プラスチック基板上に形成されることを特徴とするクレ
イム27又は28に記載の有機発光素子。

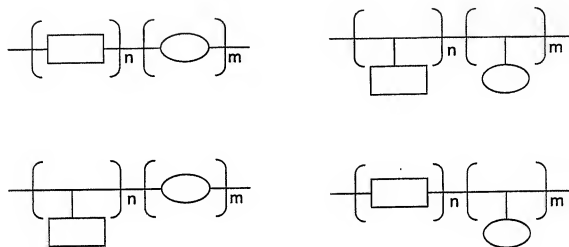
30. 前記有機高分子層は、インクジェット法又は印刷法により形成される
10 ことを特徴とするクレイム27乃至29のいずれか1項に記載の有機発光素子。

31. 表示画面を有する表示装置において、

前記表示画面の各画素は、クレイム27乃至30のいずれか1項に記載の有機
発光素子からなり、

- 前記各画素は、二又はそれ以上のトランジスタを有することを特徴とする表示
15 装置。

FIG.1



○ : 燐光発光性部位

□ : キャリア輸送性部位

FIG.2

(a)

金属陰極
燐光発光性化合物
ITO陽極
ガラス基板

(b)

金属陰極
電子輸送性高分子
燐光発光性化合物
ITO陽極
ガラス基板

(c)

金属陰極
燐光発光性化合物
ホール輸送性高分子
ITO陽極
ガラス基板

FIG.3

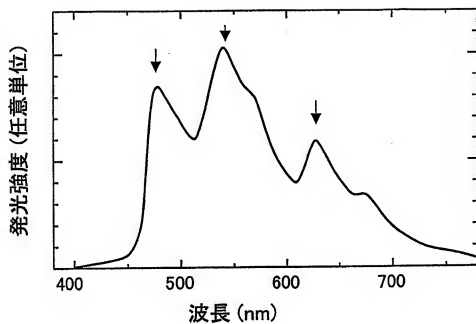
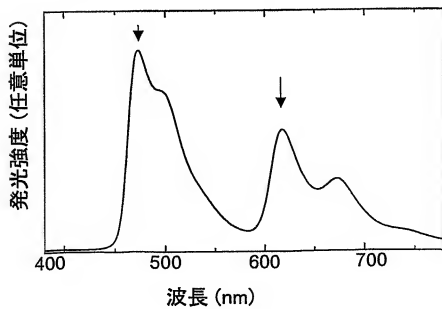


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F226/02, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F2/00-246/00, C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-293830 A (Kanju Institute of Science and Technology), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text (Family: none)	1-6, 10, 11, 13, 14, 17, 27, 29-31
X	JP 2001-151868 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8, 13, 14, 17, 27, 29-31
X	EP 825207 A2 (Bayer AG), 25 February, 1998 (25.02.98), Full text & JP 10-101738 A & DE 19632949 A1 & US 6114463 A	1-6, 8, 13-17, 27, 29-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2002 (15.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 735055 A2 (Bayer AG), 02 October, 1996 (02.10.96), Full text & JP 8-269138 A & DE 19511484 A1	1-6, 8, 13-17, 27, 29-31
A	EP 850960 A1 (Thomson-CSF), 01 July, 1998 (01.07.98), Full text & JP 10-195131 A	1-31
A	JP 10-1665 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 06 January, 1998 (06.01.98), Full text (Family: none)	1-31
A	JP 8-157815 A (Chisso Corp.), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text (Family: none)	1-31
A	JP 8-48726 A (Chisso Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Full text (Family: none)	1-31
A	EP 612772 A1 (Bayer AG), 31 August, 1994 (31.08.94), Full text & DE 4305959 A1 & US 542021 A & JP 6-256429 A	1-31
A	US 5272238 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Full text & FR 2668154 A1 & JP 4-154833 A	1-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F226/02, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F2/00-246/00, C08G61/00-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2002-293830 A (カンジュ インステチュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2002. 10. 09、全文 (ファミリーなし)	1-6, 10, 11, 13, 14, 17, 29-31
X	JP 2001-151868 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 06. 05、全文 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 13, 14, 17, 29-31
X	EP 825207 A2 (BAYER AG) 1998. 02. 25、全文 & JP 10-101738 A	1-6, 8, 13-17, 27, 29-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務

4 J 2941



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き), 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& DE 19632949 A1 & US 6114463 A	
X	EP 735055 A2 (BAYER AG) 1996. 10. 0 2、全文 & JP 8-269138 A & DE 19511484 A1	1-6, 8, 13-17, 27, 29-31
A	EP 850960 A1 (THOMSON-CSF) 1998. 0 7. 01、全文 & JP 10-195131 A	1-31
A	JP 10-1665 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 0 1. 06、全文 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 8-157815 A (チッソ株式会社) 1996. 06. 1 8、全文 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 8-48726 A (チッソ株式会社) 1996. 02. 20 全文 (ファミリーなし)	1-31
A	EP 612772 A1 (BAYER AG) 1994. 08. 3 1、全文 & DE 4305959 A1 & US 542021 A & JP 6-256429 A	1-31
A	US 5272238 A (Nippon Oil Co., Lt d.) 1993. 12. 21、全文 & FR 2668154 A1 & JP 4-154833 A	1-31